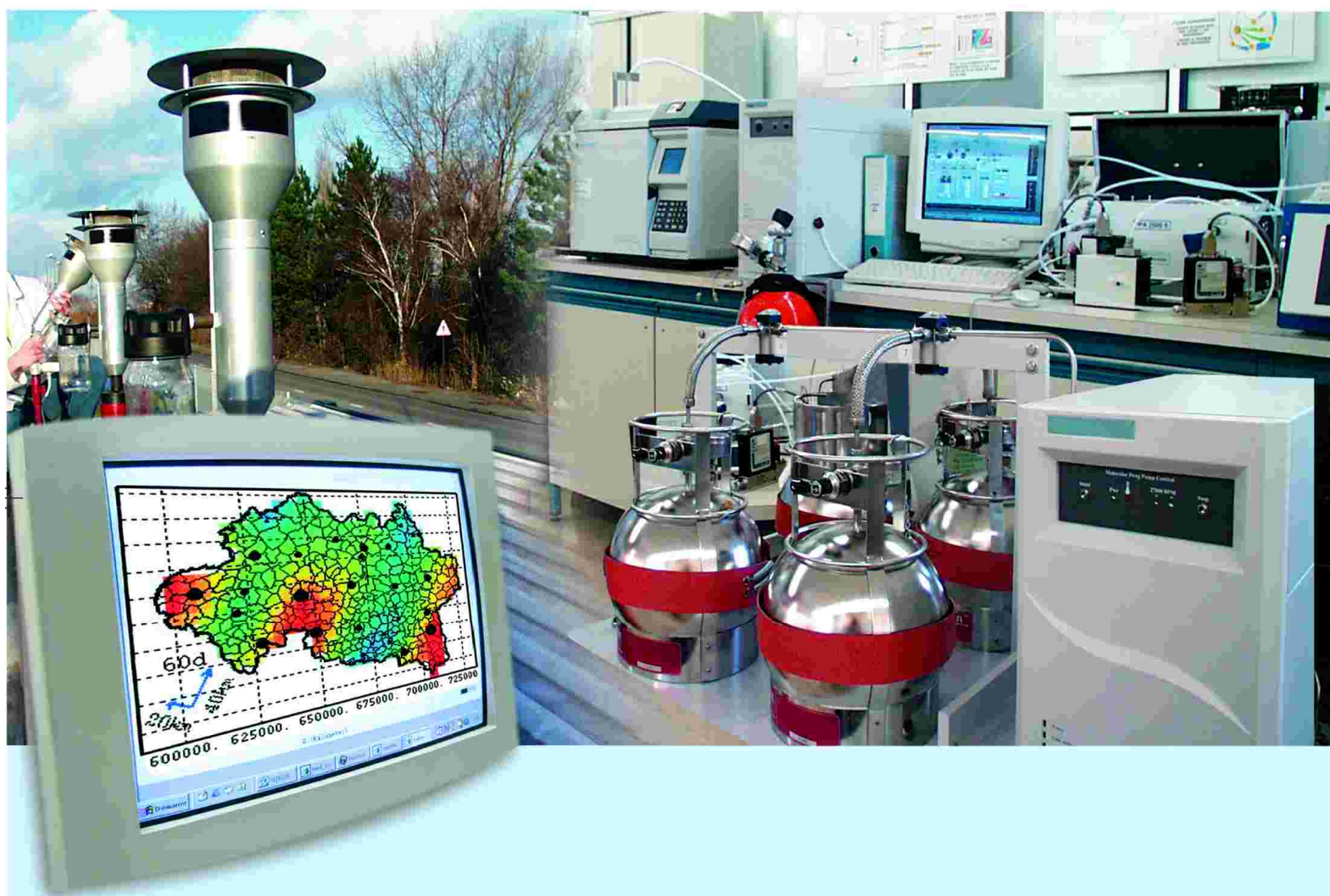




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Rapport d'activité 2004

Rapport d'activité 2004 du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA)

***Ecole des Mines de Douai
INERIS
LNE***

PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	5
METROLOGIE ASSURANCE QUALITE	8
1. Introduction	8
2. Maintien et developpement des étalons de référence [1]	8
3. Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage [2]	9
4. Organisation de comparaisons interlaboratoires [3]	10
5. Etude des matériels de génération des étalons de travail [4]	11
6. Evaluation des Incertitudes sur la chaîne de mesure	13
7. Certification des appareils de mesure [10] [11]	16
8. Références	18
METROLOGIE DES PARTICULES	21
1. Avant-propos	21
2. Introduction	21
3. Etude de scénarios de correction mathématique des données PM10 automatiques [12]	22
4. Campagnes complémentaires de mesures comparatives	23
5. Etude du degré d'homogénéité spatiale des concentrations en PM10 [12] ...	25
6. Mise à disposition en réseaux de moyens de contrôle des mesures des particules en suspension [15]	25
7. Surveillance des particules submicroniques [16]	26
8. Activités de normalisation [11] [17]	27
9. Conclusion	28
10. Références	28
MÉTROLOGIE DES COV	30
1. Introduction	30
2. Mesure des COV en continu	30
3. Mesure séquentielle des COV [20] [21]	32
4. Etude sur la mise en place d'étalons de référence nationaux pour les COV toxiques [25]	35

5.	Caractérisation du comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et périurbaine [26]	36
6.	Perspectives	37
7.	Références	38
NOUVEAUX POLLUANTS : 4^{ÈME} DIRECTIVE FILLE - MÉTAUX ET HAP - PESTICIDES.....		40
1.	Introduction	40
2.	Les métaux [27]	41
3.	Les HAP [28] [29] [30] [31].....	44
4.	Les pesticides [32]	48
5.	Références	49
METROLOGIE - ETUDE DES PERFORMANCES DES INSTRUMENTS DE MESURE -.....		51
1.	Introduction	51
2.	Evaluation de l'interférence des particules sur la mesure de l'ozone [33]	51
3.	Evaluation de l'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone [34] [35] [36] [37] [38]	52
4.	Réponse des analyseurs d'oxydes d'azote aux régimes transitoires [39]	53
5.	Harmonisation des contrôles métrologiques [40]	53
6.	Bilan de fonctionnement des appareils dans les réseaux de mesure de la qualité de l'air [41].....	54
7.	Etude des instruments à long trajet optique [42]	55
9.	Références	56
TRAVAUX D'INFORMATIQUE ET D'INSTRUMENTATION		59
1.	Introduction	59
2.	Travaux d'Assistance aux différents acteurs [43]	59
3.	Suivi des constructeurs [43]	60
4.	Travaux de tests [43].....	60
5.	Références	61
MODELISATION CARTOGRAPHIE ET PREVISION		63
1.	Introduction	63
2.	Travaux relatifs à la cartographie des concentrations d'ozone et de dioxyde d'azote [44] [45]	63
3.	Calculs de moyennes annuelles et de nombre de dépassements à l'aide de campagnes de mesure [46] [47] [48]	65
4.	Modélisation des aérosols [49]	67

5.	Modélisation de la pollution à l'échelle de la rue [50]	67
6.	Apport de la modélisation pour l'optimisation du réseau [51].....	68
7.	Assistance aux AASQA [52] [53] [54]	69
8.	Références	70
MISSIONS DIVERSES DU LCSQA		72
1.	Introduction	72
2.	Rédaction de Synthèses [55] [56]	72
3.	Site WEB [57]	74
4.	Normalisation [10] [11] [17]	74
5.	Références	76

INTRODUCTION GENERALE

Le programme 2004 du Laboratoire Central de Surveillance de la qualité de l'Air s'est inscrit dans la poursuite des actions entreprises au cours des années précédentes, avec comme principaux objectifs :

- d'assurer des travaux de soutien et d'accompagnement aux pouvoirs publics (MEDD et ADEME) pour la mise en œuvre de la politique de surveillance de la qualité de l'air sur le territoire national,
- d'apporter une assistance directe aux AASQA et de fournir des documents de synthèse et de préconisations techniques à leur intention.

Les travaux s'articulent autour des principales thématiques touchant les missions des AASQA, avec un équilibre entre les activités concernant directement des missions d'assistance et d'appui technique à l'utilisation des outils de surveillance, que ce soit les appareils de mesure (dispositifs d'étalonnage, appareils automatiques, DOAS, chaînes de prélèvement et d'analyse des HAP, des pesticides ou des COV), les systèmes d'acquisition et de transmission des données ou les outils d'exploitation des résultats de mesure (modélisations, outils statistiques, outils d'interpolation, SIG...), et des études plus prospectives de développement à caractère scientifique.

L'activité d'expertise au sein des instances de normalisation nationale et internationale et des groupes de travail européens est restée très soutenue en 2004, en lien étroit avec les thématiques prioritaires au plan réglementaire : particules, HAP, métaux et analyses automatiques, avec la finalisation de la norme du WG 12.

Des travaux de différentes natures, faisant appel à de nombreuses compétences peuvent être identifiés :

- **les travaux métrologiques** : une part importante de l'activité du LCSQA est destinée à améliorer la qualité des mesures, à quantifier et à maîtriser les incertitudes en ce qui concerne les polluants surveillés en routine. L'autre partie des travaux de métrologie doit permettre de proposer, de préciser ou de valider les stratégies de surveillance et les protocoles de prélèvement et d'analyse pour les différents polluants mesurés par les réseaux, en se focalisant, en priorité sur les polluants réglementés : particules, métaux, HAP, et Benzène.
- Une activité plus prospective est consacrée à étudier **les sujets émergents**, à proposer des recommandations pour la surveillance de polluants que les AASQA sont amenés à mesurer dans le cadre de leurs missions, à définir les domaines d'application des nouveaux instruments de mesure de la qualité de l'air, à poursuivre des travaux de veille sur les nouveaux instruments, et approfondir certains travaux, afin d'apporter aux AASQA des informations fiables sur la pertinence de ces nouvelles questions et sur ce que l'on peut attendre des nouvelles technologies de mesure.

- **Les travaux informatiques** qui visent à faciliter et à fiabiliser l'acquisition et l'ensemble de la chaîne de transmission des données des analyseurs aux bases de données nationales (BDQA et Baster).
- **Les travaux de modélisation** qui se sont concentrés, en 2004, sur les principales préoccupations des AASQA :
 - la cartographie et la représentation spatiale des concentrations,
 - l'évaluation d'indicateurs réglementaires tels que les moyennes annuelles ou le nombre de dépassements à partir de données de campagnes de mesure,
 - la modélisation des particules et aérosols,
 - la modélisation de la pollution à l'échelle de la rue.

Des efforts importants ont été poursuivis pour assurer le **transfert des acquis** (y compris ceux développés dans le cadre d'études propres aux entités du LCSQA) auprès des associations (guides méthodologiques, préconisations...). A ce titre, le site Web du LCSQA conserve un rôle privilégié d'information directe.

Le présent document de synthèse reprend, au sein de chapitres indépendants, les principales thématiques du programme :

- **Les travaux d'assurance qualité** nécessaires au niveau national, pour l'ensemble du dispositif de surveillance, afin d'assurer la qualité des mesures : Suivi et développement de la chaîne nationale d'étalonnage, outils d'estimation des incertitudes, organisation des intercomparaisons, certification des matériels.
- **Le développement des méthodes de mesure et l'harmonisation des stratégies de surveillance**, selon, d'une part une approche par polluant : Particules , COV, polluants concernés par la 4^{ème} directive fille (Métaux et HAP), et nouveaux polluants (pesticides), et d'autre part, une approche technologique, avec l'étude des performances des appareils automatiques, ou des instruments de nouvelle génération.
- **Les travaux d'informatique.**
- **La modélisation**
- Les travaux divers du LCSQA qui regroupent des **actions ponctuelles** (travaux de synthèse) ou des **missions permanentes à caractère transversal** (normalisation et expertise européenne, veille scientifique, site Web).

METROLOGIE

Assurance Qualité

METROLOGIE ASSURANCE QUALITE

1. INTRODUCTION

Dans le cadre de ses missions d'amélioration constante de la qualité des mesures, les travaux d'assurance qualité du LCSQA concernent d'une part, le suivi et l'animation des chaînes nationales d'étalonnage, et d'autre part, le développement d'outils opérationnels d'estimation des incertitudes de mesures, en particulier pour répondre aux exigences des Directives européennes qui imposent des seuils limites par polluant.

Les travaux au sein des **chaînes nationales d'étalonnage** répondent à différents objectifs :

- Le développement et le maintien des étalons de référence, puis l'utilisation de ces étalons de référence pour raccorder les mélanges gazeux des réseaux de mesure.
- L'évaluation des performances des matériels d'étalonnage utilisés au sein du dispositif de surveillance.
- La participation à des comparaisons interlaboratoires au niveau international et l'organisation des comparaisons interlaboratoires au niveau national.

La traçabilité aux étalons de référence des gaz pour étalonnages utilisés en station étant assurée, des outils ont été mis en place pour évaluer la **qualité des mesures effectuées** par les analyseurs en station et pour estimer **l'incertitude de mesure** associée, selon différentes approches complémentaires.

En 2004, le LCSQA a poursuivi ses travaux réalisés dans le cadre de la **marque NF Instrumentation pour l'environnement**, en améliorant certains protocoles d'essais pour les rendre plus précis et conformes aux pratiques des AASQA et en étudiant la possibilité d'étendre cette marque NF à d'autres matériels tels que les générateurs d'ozone et les analyseurs de particules.

2. MAINTIEN ET DEVELOPPEMENT DES ETALONS DE REFERENCE [1]

Dans le cadre du LCSQA, le LNE a développé des étalons de référence pour les polluants dits « classiques » à savoir SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTX (benzène, toluène, xylènes) : une attention particulière et permanente doit être apportée, au sein du laboratoire, à ces étalons de référence afin de maintenir un bon niveau métrologiques des données produites par les AASQA. En 2004, le LCSQA s'est intéressé au développement d'étalons de référence pour de nouveaux polluants et plus particulièrement pour certains COV toxiques (cf. chapitre « Métrologie des COV »).

2.1 MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NO, NO₂, O₃

Afin de vérifier la cohérence des étalons de référence NO, NO₂ et O₃, le LNE a mis en œuvre la méthode de titration en phase gazeuse qui consiste à faire réagir du monoxyde d'azote (NO) avec de l'ozone (O₃).

Les premiers résultats obtenus ont montré :

- une interférence de l’ozone sur la réponse de l’analyseur de NO₂ (LMA-3D) ; il est donc important de mesurer la concentration en NO₂ qu’engendre une concentration donnée d’O₃ principalement lorsqu’on se trouve en excès d’O₃.
- une influence de la pression sur la réponse de l’analyseur de NO₂ (LMA-3D).

Les essais entrepris devront être poursuivis, après modification du montage expérimental, dans le but de s’assurer de la cohérence des étalons de référence de NO, NO₂ et O₃.

2.2 AMELIORATION DE LA QUALITE DE L’ETALON DE REFERENCE BENZENE : ANALYSE DES TRACES DE BENZENE DANS LES GAZ DE COMPLEMENT

Le raccordement des bouteilles de gaz de benzène dans l’azote ou dans l’air de concentration voisine de 20 nmol/mol utilisés par les réseaux de mesure pour étalonner leurs appareils de mesure est réalisé au LNE par analyse chromatographique en phase gazeuse et détection par ionisation de flamme.

Les étalons de référence utilisés pour ces raccordements sont obtenus par dilution dynamique d’un mélange gazeux de référence gravimétrique à 2 µmol/mol à l’aide d’un gaz de complément qui peut être soit de l’air, soit de l’azote.

Le but de cette étude était de quantifier les traces de benzène dans les gaz de complément.

Les essais menés pendant plusieurs mois n’ont pas permis de déterminer les très faibles concentrations de benzène présentes dans les gaz de complément en raison de la présence d’un pic résiduel de benzène du au système d’analyse. De plus, les résultats ont montré que ce pic résiduel ne pouvait pas être supprimé.

Après investigations, il est apparu que ce pic résiduel pouvait être minimisé en augmentant le débit de collecte de l’échantillon de 20 ml/min à 100 ml/min.

Cette modification n’a pas entraîné de dégradation des caractéristiques métrologiques de la méthode d’analyse qui reste répétable, reproductible et linéaire sur une très large échelle.

Grâce à l’optimisation de la méthode d’analyse, il a été ensuite possible de quantifier les traces de benzène dans des gaz de complément en mettant en œuvre la méthode des ajouts dosés.

Par exemple, l’analyse d’une bouteille d’air N57 POL a montré que ce gaz de complément contenait 0,030 nmol/mol de benzène.

3. POURSUITE DE LA MISE EN PLACE DES CHAINES NATIONALES D’ETALONNAGE [2]

Au sein du LCSQA, le LNE met en œuvre ses étalons de référence pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure afin que les mesures effectuées en stations de mesure soient directement raccordées aux étalons de référence par l’intermédiaire d’une chaîne ininterrompue de comparaisons appelée « Chaîne nationale d’étalonnage », ce qui permet d’assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence.

Ces chaînes nationales d’étalonnage sont constituées de 3 niveaux : le LNE en tant que Niveau 1, des laboratoires d’étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7) créés au sein de réseaux de mesure déjà existants en tant que Niveau 2 et les stations de mesures en tant que Niveau 3.

Ces chaînes nationales d'étalonnage ont été mises en place pour le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO/NO_x), l'ozone (O_3) et le monoxyde de carbone (CO).

Pour le benzène, une chaîne nationale d'étalonnage à 2 niveaux a été mise en place compte tenu du nombre relativement faible de bouteilles de BTX utilisées par les AASQA : elle consiste en un raccordement direct des mélanges gazeux utilisés en réseaux (Niveaux 3) par le LNE.

Les travaux 2004 réalisés dans le cadre du suivi de la chaîne nationale d'étalonnage ont concerné :

- Les 200 raccordements effectués en 2004, pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, INERIS, EMD...), tous polluants confondus (NO , SO_2 , O_3 , CO , C_6H_6 et Air zéro).
- La résolution des difficultés rencontrées lors des étalonnages de bouteilles de SO_2 .
- Les étalonnages de bouteilles de NO_2 effectués dans le cadre de raccordements « pilotes » des laboratoires d'étalonnage d'AIRPARIF et de l'EMD.

4. ORGANISATION DE COMPARAISONS INTERLABORATOIRES [3]

Pour s'assurer d'une part, que les résultats d'étalonnage du LNE sont en accord avec ceux réalisés par les autres laboratoires nationaux de métrologie et d'autre part, que les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage sont cohérents entre eux, le LNE participe à des comparaisons interlaboratoires au niveau international et organise des comparaisons interlaboratoires au niveau national : ces comparaisons portent sur le titrage de gaz pour étalonnage.

Il convient de noter que l'organisation des essais d'intercomparaisons des stations de mesure est traitée dans le paragraphe 6.2.

4.1 AU NIVEAU INTERNATIONAL

La participation à ces comparaisons financée par le Bureau National de Métrologie (BNM), est présentée dans le présent document à titre informatif.

Le but de ces comparaisons interlaboratoires organisées au niveau international est d'établir les degrés d'équivalence des étalons nationaux de mesure conservés par les laboratoires nationaux de métrologie de façon à permettre une reconnaissance mutuelle des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par ces laboratoires.

Ces comparaisons peuvent être organisées soit dans le cadre du Comité Consultatif de la Quantité de Matière (CCQM) du Comité International des Poids et Mesures (CIPM), soit par l'organisation européenne EUROMET, organisation qui rassemble l'ensemble des laboratoires nationaux de métrologie des pays de l'Europe.

A titre indicatif, en 2004, le LNE a participé à :

- Une comparaison internationale sur l'ozone (0-500 nmol/mol) organisée par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM),
- Une comparaison internationale portant sur le polluant SO_2 (280 nmol/mol) organisée par le National Physical Laboratory (NPL),

- Une comparaison internationale portant sur le polluant NO (730 nmol/mol) organisée par le National Physical Laboratory (NPL).

Les résultats n'ont pas encore été communiqués au LNE : ils devraient être diffusés au cours du premier semestre 2005.

4.2 AU NIVEAU NATIONAL

Une circulation de bouteilles aveugles dans les niveaux 2 et 3 est réalisée périodiquement pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage. De cette façon, on peut s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et détecter d'éventuelles anomalies.

Des mélanges gazeux de NO/NO_x de l'ordre de 200 nmol/mol, de CO de l'ordre de 9 µmol/mol et de SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol sont titrés par le LNE puis envoyés à des niveaux 3, qui déterminent la concentration de ces mélanges gazeux avant et après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2 vers 3, puis les renvoient au LNE qui les titre de nouveau.

Cinq campagnes ont été réalisées à ce jour avec 23 AASQA entre juin 2002 et septembre 2004.

Pour le polluant SO₂, on obtient des écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 de $\pm 5 \%$ avant et après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2-3, pour une concentration en SO₂ voisine de 100 nmol/mol.

Pour les polluants NO/NO_x, on obtient des écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 compris entre -6 et $+6 \%$ avant réglage et entre -6 et $+3 \%$ après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2-3, pour des concentrations en NO/NO_x voisines de 200 nmol/mol.

Pour le polluant CO, on obtient des écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 de $\pm 6 \%$ avant réglage et de $\pm 3 \%$ après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2-3, pour une concentration en CO voisine de 9 µmol/mol.

5. ETUDE DES MATERIELS DE GENERATION DES ETALONS DE TRAVAIL [4]

Dans le cadre des chaînes nationales d'étalonnage, il est important de connaître les performances métrologiques du matériel mis en œuvre par les réseaux de mesure, pour la génération des étalons de transfert et de contrôle. A ce titre, une étude de recensement des pratiques et de raccordements a été réalisée, ainsi que différents essais sur les matériels utilisés par les AASQA.

5.1 BILAN DE L'ENQUETE REALISEE AUPRES DES AASQA

Suite aux résultats obtenus en 2002 sur les étalons de contrôle et de transfert, le LNE a réalisé le bilan des étalons de contrôle et de transfert présents dans les réseaux de mesure afin de centraliser les différents modes opératoires, résultats et études des AASQA.

Ce bilan a été effectué par le biais d'une enquête réalisée auprès des AASQA en juin 2003. Elle a permis :

- Le recensement des différents étalons de contrôle et de transfert 2-3 utilisés dans les stations de mesure : cf. tableau ci-après.

Polluant	Etalon de transfert 2-3	Etalon de contrôle
Dioxyde de soufre	Valise VE3M	Banc à tenu interne
Monoxyde d'azote	Mélanges gazeux Air liquide	Mélanges gazeux Air liquide
Dioxyde d'azote	Peu utilisé	Peu utilisé
Ozone	Sonimix 3001	Générateurs internes
Monoxyde de carbone	Mélanges gazeux Air liquide	Mélanges gazeux Air liquide

- Le recensement des modes opératoires mis en oeuvre au sein des AASQA pour raccorder l'analyseur de la station de mesure avec l'étalon de transfert 2-3, pour déterminer la valeur de l'étalon de contrôle et pour effectuer le suivi de l'analyseur par le biais d'un étalon de contrôle.

Les principales conclusions sont résumées ci-après :

- Pour l'ensemble des AASQA et des polluants, la périodicité de raccordement de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3 est généralement de 3 mois. Dans quelques cas, la périodicité de raccordement est de l'ordre du mois voire de toutes les deux semaines notamment pour le dioxyde de soufre.
- Quant à la fréquence de vérification de l'analyseur avec l'étalon de contrôle, elle peut aller de la journée, à la semaine voire au mois. Cette vérification est majoritairement réalisée avec des systèmes automatiques.
- La méthode décrite dans le guide des bonnes pratiques de raccordement est généralement mise en œuvre par les AASQA pour raccorder l'analyseur de la station avec l'étalon de transfert 2-3. En ce qui concerne les étalons de contrôle, beaucoup d'AASQA utilisent des cartes de suivi.
- Enfin, globalement, les tubes de raccordement entre les générateurs et les analyseurs sont en PTFE sauf pour l'ozone où la majorité des tubes sont en PFA.

5.2 DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES DES SONIMIX 3001 ET 3012 EN TANT QUE GENERATEURS D'OZONE

L'enquête sur les étalons de contrôle et de transfert a montré que les générateurs d'ozone Sonimix 3001A et 3012 (L.N.Industrie) étaient des équipements très utilisés au sein des AASQA pour régler ou vérifier les analyseurs d'ozone.

Les essais mis en œuvre sur 2 générateurs d'ozone prêtés par des AASQA ont permis de déterminer les performances métrologiques des générateurs d'ozone Sonimix 3001A et 3012, à savoir la répétabilité, la reproductibilité dans le temps, les temps de réponse et la linéarité.

De plus, cette étude a permis d'optimiser les temps de chauffe des générateurs d'ozone Sonimix 3001A et 3012, préconisés par le constructeur.

Les résultats de ces essais ont ensuite été utilisés pour rédiger un cahier des charges pour l'évaluation des générateurs de gaz (cf. paragraphe 7).

5.3 ESSAIS REALISES SUR DIFFERENTS SYSTEMES DE GENERATION DE DIOXYDE D'AZOTE

Dans le cadre de la chaîne expérimentale NO₂, différents systèmes de génération de ce gaz sont possibles : par bouteille basse concentration, par dilution de bouteille haute concentration ou par titration en phase gazeuse (TPG) réalisées par le biais d'un diluteur.

Des essais ont été effectués sur trois générateurs Sonimix 3012 en titration en phase gazeuse (TPG) et en dilution afin de déterminer leurs performances métrologiques.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de réaliser des préessais sur le NO₂ afin d'appréhender le comportement de ce gaz.

Dans un second temps, les préessais ayant permis d'optimiser la méthode, un protocole a été défini.

Enfin, ce protocole a été mis en œuvre sur trois générateurs Sonimix 3012 en TPG et en dilution, ce qui a permis de déterminer les performances métrologiques des trois générateurs Sonimix 3012, à savoir la répétabilité, la reproductibilité dans le temps, les temps de réponse et la linéarité.

5.4 ETUDE SUR LES SYSTEMES D'EPURATION

Pour régler les analyseurs, il est nécessaire de disposer d'une source d'air zéro de bonne qualité qui peut être obtenue par filtration de l'air avec des adsorbants.

Différents types d'adsorbants utilisés pour filtrer l'air afin d'obtenir un air de zéro théoriquement exempt du gaz à analyser et des substances pouvant interférer ont été sélectionnés et testés afin de déterminer leur capacité de filtration.

Les résultats des essais ont montré que des cartouches de charbon actif exposées à des concentrations de 400 nmol/mol d'ozone et à des concentrations de 10 µmol/mol de dioxyde de soufre ne présentent pas de diminution de leur capacité d'adsorption après 5 semaines d'exposition.

6. EVALUATION DES INCERTITUDES SUR LA CHAÎNE DE MESURE

Les directives européennes sur la qualité de l'air ambiant demandent à ce que les mesures soient réalisées avec une incertitude limitée (15 % pour SO₂, NO₂, NO_x, O₃ et CO, 25 % pour le benzène, les particules et le plomb).

Il est donc essentiel pour les AASQA de disposer d'outils leur permettant de déterminer l'incertitude liée à leurs mesures.

Deux approches complémentaires peuvent être suivies pour atteindre cet objectif :

- Par combinaison des incertitudes élémentaires déterminées pour chaque maillon de la chaîne de mesure (gaz pour étalonnage, caractéristiques métrologiques des analyseurs, pertes dans les lignes...) selon la méthodologie décrite dans le GUM.
- Par approche comparative, via des mesures en parallèle, lors d'exercices d'intercomparaisons.

La comparaison entre ces deux approches est extrêmement classique, et explicitement prévue dans l'ISO 17025.

Les travaux 2004 du LCSQA ont permis de traiter, en parallèle ces deux approches, en apportant des enseignements sur certains points particuliers.

6.1 ESTIMATION DES INCERTITUDES LIEES AUX SYSTEMES DE PRELEVEMENT [5]

Une méthode de contrôle du prélèvement a été développée, afin de s'assurer qu'il n'y a pas de perte dans le système de prélèvement qui pourrait être causée par des fuites ou des matériaux qui ne sont pas bien adaptés.

Cette méthode a été validée et rendue opérationnelle pour les AASQA, en 2004.

La mise en œuvre de cette méthode est relativement simple car elle ne nécessite qu'une chambre de mélange (ballon en verre de préférence avec deux entrées d'air et une sortie), une pompe aspirant l'air ambiant et des mélanges gazeux ayant des concentrations de l'ordre du $\mu\text{mol/mol}$. De plus, elle présente l'intérêt de conserver la matrice air ambiant, et conduit à des coûts de mise en œuvre modestes.

Enfin, cette méthode a plusieurs applications. En effet, elle peut être utilisée :

- Pour vérifier le système de prélèvement lors de la mise en place ou après un nettoyage,
- Pour estimer l'incertitude type due au prélèvement.

6.2 ORGANISATION D'EXERCICES D'INTERCOMPARAISON ENTRE STATIONS DE MESURES [6]

Les travaux consacrés, depuis 3 ans, aux intercomparaisons de stations visent à évaluer le potentiel de l'approche comparative au moyen d'essais menés dans des conditions représentatives du parc de stations, pour déterminer les incertitudes de mesures.

Par ailleurs, il s'agit de mettre à la disposition des AASQA un concept d'intercomparaison leur permettant de répondre aux exigences de l'Arrêté « Modalités de surveillance ».

Un premier volet a consisté à mettre au point des exercices de groupe à partir desquels sont déterminés la dispersion propre à chaque participant et la dispersion propre à la communauté dans son ensemble. Le second volet consistait à proposer des outils permettant d'intégrer à cette démarche toute station fixe de surveillance française.

Il a été montré, en 2003, qu'il était possible de comparer un moyen mobile avec une station fixe de surveillance de la qualité de l'air, permettant de créer un lien au sein de l'ensemble des stations fixes françaises. Restait à répondre à la nécessité de considérer les valeurs limites réglementaires de concentration, à l'aide d'un dispositif de dopage de la matrice.

Fin 2004, un document de synthèse a été rédigé pour faire le point des différents outils mis à disposition des AASQA :

Exercices inter-laboratoires multi-polluants [7]

L'exploitation de l'exercice inter-laboratoire multi-polluants réalisée en mai 2003 en collaboration avec l'ASPA a été poursuivie en 2004 en étudiant plus particulièrement les résultats individuels et les cas particuliers.

Cette étude a permis :

- La mise au point et la validation d'un concept d'exercice inter-laboratoire multi-polluants,
- Le développement d'une méthodologie détaillée, tant au niveau du déroulement de l'exercice, qu'au niveau de sa définition et du traitement des résultats.

La mise en œuvre de cette méthodologie a permis d'identifier des dysfonctionnements non-détectés lors des procédures classiques de vérification.

La situation semble globalement satisfaisante et tout particulièrement en ce qui concerne la mesure de l'ozone.

Cependant, il apparaît essentiel d'introduire dans la méthodologie de mesure du PM10, l'isolation thermique de la ligne de prélèvement, puis à l'avenir, de ré-évaluer la dispersion inter-laboratoire du PM10. Cette question de la protection thermique illustre l'intérêt de plateformes d'échange et d'autoformation à l'intention des opérateurs, afin de maintenir et de tenir à jour au sein de la communauté, un certain nombre d'informations et de retours d'expérience.

En ce qui concerne la mesure des NOx, la question de l'homogénéité de la matrice se pose pour quelques participants ; un certain nombre de cas restent, par ailleurs, difficiles à expliquer.

Plus globalement, l'analyse approfondie des données de 32 appareils sur 80, soit 40 % du parc instrumental participant à l'exercice, nous a amenés au final à ne pas retenir 7 instruments soit 9 % du parc.

Exercice inter-laboratoire mono-polluant [8]

Un exercice inter laboratoire mono-polluant a été organisé en été 2004 par Atmo Picardie, en collaboration avec le LCSQA/INERIS. Son principe a consisté à rassembler un ensemble d'analyseurs/laboratoires participants, au sein d'une même station de mesure, et en l'occurrence, sur une même tête de prélèvement. Le polluant considéré a été l'ozone.

Un panel très large d'appareils de mesure a ainsi été évalué, les participants comprenaient des réseaux français, mais aussi un membre du LCSQA, ainsi qu'un réseau étranger, et un distributeur d'analyseur.

La comparaison a été réalisée pendant le mois août 2004, complétée en fin de période par une session de dopage.

Les résultats obtenus ont conduit à une incertitude élargie de reproductibilité inférieure à 8% pour l'ozone pour l'ensemble des participants, ceci au niveau des seuils d'information, de recommandation et d'alerte. Par conséquent, l'exigence réglementaire de 15 % (Directive européenne) est respectée.

La technique de dopage, mise au point et validée en 2004 a permis de mener l'exercice au niveau des valeurs limites horaires, pour lesquelles la réglementation exprime ses exigences en terme d'incertitude.

Exercices de comparaison 2 à 2 avec dopage [9]

Le concept de comparaison 2 à 2 consiste à placer une station mobile à côté d'une station fixe, afin de déterminer les écarts existant pour la mesure des polluants réglementaires, à différents niveaux de concentration.

L'objectif, en 2004, a été de perfectionner ce concept afin d'explorer une gamme étendue de concentrations, incluant les valeurs limites horaires. Un dispositif de génération d'une matrice artificielle a été mis au point et testé au cours de l'exercice 2004 en s'inspirant de celui développé par l'ERLAP, la différence entre ces 2 systèmes étant que la matrice air ambiant est conservée dans son intégralité et enrichie en l'état.

Le système de dopage s'est avéré tout à fait opérationnel, permettant d'intervenir sur des durées courtes : une fois le camion laboratoire installé, des essais assez approfondis peuvent être menés sur 2 à 3 jours, et sur plusieurs polluants à la fois (NO, NO₂, SO₂, CO, O₃).

En terme de résultats, il est à noter que l'ensemble des essais menés sur les deux stations Atmo Picardie, ont placé –à une exception près–, les deux participants dans la meilleure des classes de qualité (classe 1) sur les 4 à 5 classes que comprend le référentiel, défini par l'ERLAP.

Par ailleurs, la mise en œuvre de deux analyseurs par polluant, au niveau du laboratoire mobile, permet de faire apparaître d'éventuels écarts systématiques ou aléatoires, et de quantifier ainsi la dispersion intralaboratoire.

7. CERTIFICATION DES APPAREILS DE MESURE [10] [11]

7.1 AN NIVEAU NATIONAL

Dans le cadre de l'évolution rapide des référentiels techniques et réglementaires européens concernant les capteurs et instruments de mesure pour l'environnement, des travaux ont été engagés en 2003 pour mettre en place une marque NF dans le domaine de l'instrumentation pour l'environnement.

L'ACIME (Association pour la Certification des Instruments de Mesure pour l'Environnement) a été créée en 2003 par AFNOR CERTIFICATION, le LNE et l'INERIS, et a permis à ce jour de certifier un certain nombre d'analyseurs avec l'approbation du comité de marque. Ce comité de marque est composé de divers collègues assurant une représentation équilibrée des diverses parties prenantes : Fournisseurs, fabricants, utilisateurs, consommateurs, prescripteurs, experts, organismes techniques, administrations.

Le LNE et l'INERIS, pilotes opérationnels de l'ACIME, réalisent les essais d'évaluation des analyseurs, ainsi que les audits chez le constructeur afin de s'assurer de sa capacité à maîtriser la production des instruments certifiés.

Pour être certifié, un analyseur doit être conforme à des critères de performance fixés pour un certain nombre de caractéristiques.

Actuellement, les caractéristiques de performance comparées à un critère sont les suivantes : temps de réponse, limite de détection, écart de linéarité, répétabilité en sensibilité, dérive, influence de la température ambiante. L'analyseur doit en outre avoir une incertitude élargie au niveau de la valeur limite du polluant qu'il mesure, inférieure au seuil fixé dans les directives européennes.

Suite à l'enquête CEN des normes du WG 12, les valeurs de certains critères de performances ont été modifiées dans les normes pour les rendre moins sévères. Ce sont ces valeurs qui seront prises en compte dans le règlement de certification lors de la parution des normes. Il devra également être pris en compte les modifications relatives au calcul des incertitudes-types associées aux paramètres d'influence.

En ce qui concerne les procédures d'essai, ce sont les modes opératoires décrits dans les normes du WG 12 qui sont appliqués depuis 2001. Cependant, lors de l'évaluation des analyseurs d'ozone réalisée en 2003 par l'INERIS, il avait été constaté que le manque de précision du protocole de test de la sensibilité des analyseurs à l'humidité pouvait conduire à des mises en œuvre de l'essai différentes et donc à des résultats non comparables entre eux, et qu'en outre cette mise en œuvre pouvait maximaliser les résultats. Un protocole plus précis et plus représentatif des conditions réelles d'utilisation des appareils a donc été défini par les pilotes de l'ACIME, en collaboration avec des fabricants d'analyseurs (ENVIRONNEMENT SA et SERES) et validé par des essais réalisés à l'INERIS.

Il a été intégré lors de la révision du règlement de certification en octobre 2004.

Les deux modèles pour lesquels les fabricants ont demandé une certification, ont été admis à la marque.

Aujourd'hui, les analyseurs air ambiant certifiés sont les suivants :

- Mesure de CO
 - CO 2000G - SERES
- Mesure de COV
 - HC 51M - Environnement SA
- Mesure de C₆H₆
 - VOC 71 M version FID - Environnement SA
 - VOC 71 M version PID - Environnement SA
- Mesure de NO_x
 - AC 32 M - Environnement SA
- Mesure d'O₃
 - O3 42 M - Environnement SA
 - OZ 2000G - SERES

Par ailleurs, en 2004, il a été proposé d'étendre le référentiel technique pour l'évaluation des générateurs de gaz et pour l'évaluation des analyseurs et des préleveurs automatiques de particules dans l'air ambiant.

7.2 AU NIVEAU EUROPEEN : CEN TC 264 WG 22 [11]

Le groupe de travail WG 22 a pour objectif de définir les minima requis pour poser les bases d'un système européen de certification des analyseurs mis en œuvre pour la mesure de la qualité de l'air et des effluents gazeux.

Le groupe s'attache à définir :

- Les performances des analyseurs ainsi que des valeurs limites acceptables pour chacune des caractéristiques de performance retenues. Un calcul d'incertitude globale devrait être établi.
- Les protocoles d'essais pour déterminer ces caractéristiques et conditions d'essais. Il a été décidé de suivre les protocoles et spécifications décrits dans les textes de normes préparés par le CEN/TC 264/WG 12. Les laboratoires d'essais doivent être accrédités selon l'ISO 17025.
- Les moyens mis en œuvre par les constructeurs pour maîtriser la production et garantir que les matériels commercialisés sont conformes aux modèles testés.
- Des audits des constructeurs en se basant sur les exigences de l'ISO 9001 auxquelles ont été ajoutées des exigences spécifiques.
- L'organisme en charge de la gestion et du suivi des dossiers. On s'oriente vers un comité regroupant l'ensemble des parties concernées (utilisateurs, constructeurs, pouvoirs publics, laboratoires), mais ceci pose des difficultés à l'Allemagne, dont le système de certification est totalement sous l'autorité des pouvoirs publics.

Le groupe de travail a souhaité lancer une enquête sur certaines parties de son travail afin de collecter les avis des pays membres.

Le groupe de travail s'achemine vers une harmonisation européenne passant par la reconnaissance mutuelle entre organismes existants et non par la création d'un organisme coiffant l'ensemble de ceux-ci, principalement en raison de l'étroitesse du marché.

8. REFERENCES

- [1] « **Maintien et amélioration des étalons de référence nationaux** », Rapport LCSQA/LNE C370J14 de Novembre 2004
- [2] « **Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage** » ? Rapport LCSQA/LNE C370J14 de Novembre 2004
- [3] « **Organisation de comparaisons interlaboratoires** », Rapport LCSQA/LNE C370J14 de Novembre 2004
- [4] « **Etude menée sur les étalons de contrôle et sur des systèmes d'épuration utilisés par les réseaux** » et « **Etude de dispositifs d'étalonnage portables dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage expérimentale pour la mesure du polluant NO₂** », Rapport LCSQA/LNE C370J14 de Novembre 2004
- [5] « **Estimation des incertitudes de prélèvement** », Rapport LCSQA/LNE C370J14 de Novembre 2004
- [6] « **Intercomparaison entre stations : synthèse des travaux 2002-2004** », Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55262-AIRE n°1076, Olivier LE BIHAN.
- [7] « **Exercice d'intercomparaison Interreg-ASPA, mai 2003 : résultats individuels et analyse de cas particuliers** », Rapport LCSQA/INERIS, octobre 2004, DRC-04-55262-AIRE n°849, Olivier LE BIHAN, Gilbert FIEGEL.

- [8] « **Intercomparaison mono-polluant Atmo-Picardie - Ozone, Creil, août 2004** », Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55262-AIRE n°1076, Olivier LE BIHAN.rapport LCSQA, B. Rocq, O. Le Bihan, Y. Godet, rapport 3 /4, novembre 2004
- [9] « **Intercomparaison avec dopage à Nogent-sur-Oise et Creil** », rapport LCSQA, convention 04000087, O. Le Bihan, Y. Godet, rapport 2 /4, novembre 2004.
- [10] « **Préparation à la certification des générateurs de gaz étalons** » (Réf. LNE C370J14) de Novembre 2004
- [11] « **Normalisation et directives européennes** » (Réf. INERIS ???) de Novembre 2004, Rémi PERRET, Jean POULLEAU, Cécile RAVENTOS

***Harmonisation des stratégies de
surveillance***

Métrologie des Particules

METROLOGIE DES PARTICULES

1. AVANT-PROPOS

La directive européenne 1999/30/CE préconise d'effectuer des mesures des particules en suspension PM_{10} et $PM_{2.5}$ à l'aide d'une méthode de référence gravimétrique. Si d'autres méthodes sont utilisées, il convient de vérifier à l'aide de campagnes d'inter comparaison, leur équivalence à une méthode de référence.

Si l'équivalence d'une méthode alternative n'est pas reconnue, il convient de déterminer entre cette méthode et la référence gravimétrique, un « facteur (ou une relation) constant », ce qui est la traduction de la formulation anglaise d'origine « consistent relationship or factor ». Il convient de noter que le terme anglais « consistent » désigne plutôt quelque chose de « cohérent » ou « logique » (voire d'« uniforme »)

Si un Etat Membre n'a pas déterminé de facteur (ou relation), il doit appliquer un facteur de correction par défaut de valeur 1,3 aux données issues des méthodes alternatives, c'est-à-dire les appareils utilisés en France par les AASQA : les jauges bêta et les TEOM.

Les AASQA n'utilisent pas en routine de méthode gravimétrique, et cela implique :

- le choix d'une méthode de référence,
- la mise en place de campagnes d'inter comparaison des appareils utilisés avec la méthode de référence,
- l'existence d'une méthode d'acceptation ou de refus d'équivalence,
- l'étude du bien-fondé d'éventuel facteurs de correction.
- l'existence d'une méthode de calcul de ces facteurs (ou de relations) « consistent ».

2. INTRODUCTION

Les objectifs ont été définis de manière à appliquer les exigences décrites dans la directive 1999/30/CE.

Un programme pilote national de mesure des particules en suspension a été lancé par l'ADEME en 2000, et a été mis en place par le LCSQA (Ecole des Mines de Douai et INERIS). Il a consisté en la mise en œuvre de mesures PM_{10} et $PM_{2.5}$, et de mesures comparatives entre mesures gravimétriques (mesure de référence) et mesures automatiques (TEOM) de la fraction PM_{10} afin de répondre à l'engagement des Etats membres sur l'application d'un facteur correctif éventuel.

En 2003, il avait été noté des divergences sur les trois méthodes statistiques de comparaison des appareils : PM_{10} , EN 12341 / $PM_{2.5}$, prEN 14907 / le rapport du GT ad hoc européen. Le choix des références gravimétriques n'est donc pas une donnée absolue.

Les campagnes de comparaison des TEOM avec les Partisol ont montré des écarts très disparates selon les régions et les saisons.

Les variabilités chimiques et granulométriques des aérosols urbains compliquent beaucoup leurs mesures gravimétriques.

Des améliorations apportées au TEOM (SES ou FDMS) semblent résoudre une partie des problèmes.

Les possibilités de correction des données présentées dans les diverses études du LCSQA n'aboutissent pas toutes vers les mêmes résultats.

Dans son programme de travail 2004, le LCSQA a souhaité aller au-delà de la simple comparaison d'appareils en s'attachant à :

- étudier l'incidence sur les résultats nationaux de plusieurs facteurs de correction possibles,
- expliquer les écarts entre les TEOM-50 et la référence par l'étude des aérosols urbains,
- mettre en œuvre des campagnes de comparaison des jauges bêta,
- démontrer les aptitudes des améliorations apportées au TEOM (FDMS) et à la jauge Bêta (RST), afin de les considérer comme équivalents à la référence,
- mettre en place des moyens de contrôle des appareils de mesure,
- faire un bilan technique de fonctionnement des appareils au niveau national,
- suivre et/ou organiser les travaux de normalisation.

3. ETUDE DE SCENARIOS DE CORRECTION MATHEMATIQUE DES DONNEES PM10 AUTOMATIQUES [12]

Les principaux enseignements des diverses campagnes de mesures comparatives entre les TEOM et le Partisol pris comme référence gravimétrique ont montré que l'application d'un facteur correctif différent de 1 aux données issues des TEOM et des jauges Bêta, ne pouvait être scientifiquement défendue. En conséquence, la France a décidé de s'en tenir au facteur 1.

Néanmoins, il est apparu intéressant de rechercher l'incidence de divers scénarios de correction des données obtenues en 2002 et 2003, sur les nombres de dépassements de la valeur limite moyenne journalière de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ (VL50), et sur les valeurs moyennes journalières des mesures.

Sans correction des données, les moyennes générales en 2003 ont augmenté globalement de 9,2% en 2003 par rapport à 2002, mais de manières diverses selon la typologie des stations, et les nombres de dépassements journaliers ne représentaient respectivement que **2,4 et 3,5 %** du temps de ces deux années.

Selon le mode choisi, les corrections des données entraîneraient des augmentations des moyennes de l'ordre de **15 à 17 %**, et des multiplications par **1,9 à 2,5** du nombre de dépassements de la VL50, respectivement en 2002 et 2003.

En comparant les deux années 2002 et 2003, selon le mode de correction utilisé, les moyennes auraient augmenté de 9,3 à 10,5%, et les nombres de dépassements de 42 à 50% en 2003 par rapport à 2002.

4. CAMPAGNES COMPLEMENTAIRES DE MESURES COMPARATIVES

Dans le contexte défini en introduction, la préférence a été donnée à la recherche d'une solution instrumentale plutôt que de tenter de valider un facteur correctif propre à chaque site. Une modification technique a été apportée à la jauge Bêta qui effectue une correction permanente des mesures in situ. Les résultats obtenus en 2003 avec le TEOM équipé du système FDMS R&P 8500 ont montré l'intérêt d'étendre ce type de mesures à plusieurs sites.

4.1 COMPARAISON DES JAUGES BETA AVEC LES PARTISOL EN RESEAU [12]

Des comparaisons du même type que celles réalisées entre les TEOM et le Partisol pris comme référence gravimétrique ont été réalisées avec des jauges Bêta PM10 - MP101M (Environnement S.A.) entre octobre 2003 et octobre 2004. Quatre associations équipées d'un Partisol ont pu participer à ces campagnes qui se sont déroulées en 3 phases :

- avec les jauges en configuration standard (accumulation sur 2h) en période chaude,
- avec les jauges en même configuration standard, mais en période froide,
- puis avec une régulation du débit asservie aux conditions extérieures de pression et température et le système RST permettant de chauffer la tête de prélèvement si elle est sous la barre « $T_{amb} - 5^{\circ}C$ » et si l'humidité relative est $> 70\%$.

Les écarts entre les jauges Bêta et les Partisol se sont révélés du même ordre de grandeur que les TEOM-50, soit entre -30 et -20% .

L'adjonction du système RST sur les appareils d'ancienne génération entraîne des réductions très encourageantes des écarts, ramenés dans l'intervalle de -10 à -5% .

4.2 ESSAIS COMPARATIFS DU NOUVEL ANALYSEUR DE PARTICULES EN SUSPENSION PM10 PAR RADIOMETRIE BETA MP101M DE CHEZ ENVIRONNEMENT S.A. [13]

La teneur en eau de l'aérosol atmosphérique ou la présence de substances volatiles ou semi-volatiles est la principale source de sous-estimation de la concentration massique en particules donnée par un appareil automatique de mesure. Ceci pourrait être évité sur la nouvelle version de la jauge radiométrique par absorption bêta avec «kit RST» développée par la société Environnement S.A.

L'étude a été effectuée sur la plate-forme de référence de l'Ecole de Mines de Douai :

- comparaison avec les références gravimétrique à bas et haut débit,
- comparaison avec la microbalance R&P TEOM-50 en configuration classique de réseau et en configuration dotée d'un système de déshumidification de l'échantillon (SES),
- étude de l'influence du mode de configuration de l'appareil.

L'adjonction du «kit RST » permet de réduire de façon notable l'écart avec la référence gravimétrique qui n'est plus que de l'ordre de 6 à 10% entre 50 et 100 $\mu\text{g.m}^{-3}$. De plus, le nombre de dépassements de la valeur limite journalière constaté sur cet appareil modifié est en accord avec celui observé avec la méthode de référence gravimétrique. Ce « kit RST » de faible coût et facile à mettre en œuvre peut être adapté sur des appareils existants de génération récente.

Il a été montré que la meilleure adéquation de cette jauge bêta avec la méthode gravimétrique est conditionnée par le choix d'un mode d'accumulation de 24h au lieu des deux heures couramment utilisées, le temps d'accumulation le plus faible possible ne pouvant raisonnablement pas être inférieur à 6h. Ces résultats seront à confirmer lors des campagnes de démonstration de l'équivalence de la jauge MP101M prévue dans le cadre des travaux LCSQA 2005.

4.3 COMPARAISONS DES TEOM / FDMS / PARTISOL EN RESEAU [12] [14]

Deux campagnes ont été réalisées au Havre (ALPA, EMD) en juin 2003 puis en février 2004, à la station urbaine Hériot ; cette station équipée d'un TEOM-50, avait été complétée en 2002 d'un Partisol pour les campagnes précédentes, puis temporairement en 2003 d'un FDMS afin de tester cette nouvelle technique. Ces campagnes ont permis d'observer l'évolution croissante de la comparabilité avec la gravimétrie de la mesure automatique, en fonction des améliorations apportées au TEOM-50, à savoir le TEOM-30 (SES) puis le FDMS, technique qu'il conviendrait de privilégier à l'avenir.

En 2004, les objectifs proposés étaient d'une part, de valider les premiers résultats obtenus en 2003 par des mesures complémentaires et d'autre part, d'observer les ratios FDMS/TEOM (50°C) sur plusieurs sites communs à une même région. Dans la mesure où ces ratios sont équivalents, la solution de corriger les données des TEOM répartis sur une région à partir d'un FDMS disposé sur un site de référence peut être envisagée. Pour valider cette hypothèse, l'INERIS avec AIRPARIF ont instrumenté trois sites en région parisienne (Gennevilliers, Nogent sur Marne, Cergy-Pontoise).

Les mesures réalisées sur le site de Gennevilliers, comparant les concentrations particulières PM_{10} du Partisol-Plus à celles du FDMS, témoignent, comme lors de la campagne 2002-2003, d'une très bonne équivalence entre les échantillonneurs. Ces nouvelles observations confirment l'intérêt de l'échantillonneur FDMS pour la mesure de la concentration en PM_{10} dans l'air ambiant.

La sous estimation confirmée des concentrations du TEOM versus la méthode gravimétrique, montre une grande variabilité des écarts selon la période d'échantillonnage, avec des différences plus importantes de mars à juin et des écarts plus faibles en été, parfois mêmes négatifs. La solution intéressante à explorer en 2005 est la correction des données du TEOM à partir des écarts observés entre le FDMS et le TEOM sur un site de référence.

L'hypothèse d'une correction régionale des TEOM à partir d'un FDMS instrumenté sur un site de référence a été étudiée au cours de cette campagne. Les observations témoignent une nouvelle fois, sur la zone instrumentée, du caractère homogène des concentrations particulières PM_{10} mesurées par les TEOM et dans une moindre mesure avec les FDMS.

La correction des données du TEOM à partir des écarts observés entre le FDMS et le TEOM sur un site de référence a été estimée selon les critères de comparaison définis dans la norme EN 12341. Les résultats obtenus à partir des sites de Cergy-Pontoise et de Nogent-sur-Marne montrent que la démarche proposée ouvre des perspectives intéressantes. Toutefois, avant d'adopter une telle solution des mesures complémentaires devront être réalisées sur différents sites.

5. ETUDE DU DEGRE D'HOMOGENEITE SPATIALE DES CONCENTRATIONS EN PM10 [12]

Il est apparu qu'une correction mathématique ou instrumentale des données PM10 issues des appareils automatiques ne pouvait être envisagée qu'au niveau régional ou local. Si le principe d'une correction mathématique a été rejeté, les solutions de correction instrumentales exposées ci-avant et applicables à un ensemble d'appareils voisins pourrait être préconisée (FDMS et/ou jauge Bêta-RST), mais sur une zone limitée. Cette étude de résultats de mesure au plan national complète donc ces essais qu'il n'est évidemment pas possible de rééditer dans toutes les agglomérations, en tentant de déterminer les zones où les mesures présentent une homogénéité suffisante, laquelle étant par ailleurs à démontrer.

A partir des données journalières disponibles issues des quelques 300 stations validées sur la période 2002-2003, une pré-étude de recherche d'homogénéité a été entamée. Elle a consisté à comparer deux par deux chaque station de mesure des PM10 (TEOM et Jauges Bêta confondues) à chacune de toutes celles qui les entourent, en calculant quelques paramètres statistiques de base : la corrélation, la régression orthogonale et la « reproductibilité ». Une étude cartographique de ces paramètres a été réalisée. Il apparaît plusieurs bassins bien établis :

de Nantes à Lille englobant Paris / Alsace à Franche-Comté / Rhone-Ouest / Alpes du nord / et une partie du sud-ouest.

Par contre, des groupes de stations non corrélées apparaissent, entre autres en Limousin, en Bretagne et en PACA.

Ces travaux en cours d'élaboration ne permettent pas pour l'instant de tirer des conclusions définitives, mais semblent assez prometteurs.

6. MISE A DISPOSITION EN RESEAUX DE MOYENS DE CONTROLE DES MESURES DES PARTICULES EN SUSPENSION [15]

Les objectifs de la mise à disposition par l'EMD de moyens de contrôle des appareils TEOM-50 de mesures des particules en suspension dans l'air ambiant sont les suivants:

- fournir aux réseaux de mesure de la qualité de l'air un moyen de contrôle raccordé à une chaîne d'étalonnage, leur permettant de vérifier sur le site, la constante d'étalonnage de leurs microbalances à variation de fréquence TEOM,
- vérifier la conformité du débit d'aspiration de l'appareil,
- tester la linéarité de la microbalance dans les conditions les plus réalistes possibles sur un site de mesure.

Le moyen de contrôle fourni aux AASQA consiste en un support de filtre de microbalance, sans son média filtrant, en matière plastique, (« cale étalon ») de masse certifiée par l'EMD. Dans le cas du contrôle de la linéarité de la microbalance, trois « cales étalon » de masses différentes sont fournies. Une procédure spécifique de contrôle du débit est également fournie.

La mise à disposition des cales étalon pour vérification du bon réglage des TEOM sur site met en évidence le comportement correct de l'ensemble des appareils contrôlés, soit 229 appareils pour 33 AASQA en 2003 et 2004. La consigne pour le débit de prélèvement est respectée: en 2003 pour 47 appareils vérifiés. Le respect de cette consigne est également constaté en 2004 pour 64 appareils. Le contrôle de la linéarité montre l'excellent comportement sur ce paramètre.

La chaîne de contrôle mise en place par l'EMD peut être qualifiée de satisfaisante et son principe peut inspirer la future chaîne d'étalonnage des microbalances TEOM pour les matières particulaires. Les résultats obtenus sur les paramètres débit de prélèvement, étalonnage et linéarité, sont utilisables dans le cadre d'une estimation de l'incertitude de mesure sur ce type d'appareil.

7. SURVEILLANCE DES PARTICULES SUBMICRONIQUES [16]

L'aérosol particulaire, élément complexe par essence (taille, composition, évolution, etc.) est un polluant atmosphérique urbain de premier plan en raison de son impact sur la santé. Après inhalation, son efficacité de dépôt et le lieu de celui-ci, dépendent étroitement de la taille des particules.

Les dispositifs réglementaires dans le domaine de l'air ambiant sont basés sur la mesure de la concentration massique.

La communauté scientifique porte aujourd'hui un effort tout à fait notable sur une gamme jusqu'ici peu considérée : l'aérosol ultrafin ($< 0,1 \mu\text{m}$). L'impact sur la santé de cette fraction serait particulièrement important. Ce constat appelle la mise en place de nouvelles dispositions. Tout particulièrement, la mesure de la concentration en nombre doit compléter l'approche massique.

Face à un problème de santé reconnu par tous les acteurs, et face à l'impossibilité des spécialistes de la santé d'évaluer la situation française, faute de données, le LCSQA assure un programme en deux volets :

- Suivi dans le temps : à l'aide d'une campagne de mesure de la concentration en nombre des particules submicroniques, campagne reconduite annuellement sur un même site « de référence », en vue d'un suivi temporel de l'impact de l'évolution des sources.
- Suivi de typologies : détermination des caractéristiques de la situation française dans différentes conditions « Air ambiant ».

L'année 2004 a été consacrée au développement d'un programme spécifique, à part entière. En collaboration avec AIRPARIF, un site de référence a été validé, permettant un travail de suivi dans le temps (campagne hivernale systématique de 5 semaines reconduite annuellement).

Les premiers résultats montrent une bonne stabilité des caractéristiques de l'aérosol entre 2003 et 2004. Une comparaison -en première approche- a été effectuée entre profils journaliers de la concentration en nombre, et différents comptages routiers. Nous observons une bonne synchronisation en début et fin de journée, celle-ci étant cependant moins claire en milieu de journée.

Un appareil SPMS a été utilisé pour couvrir le spectre de 0,01 à 0,5 μm . Un appareil optique de type APS dédié à la gamme 0,5 – 20 μm (prêt du LNE) a été utilisé pour élargir la description granulométrique. De premiers résultats ont été obtenus en terme de visualisation temporelle de la distribution en taille. Un travail important est en cours de réalisation quant aux formats, et aux procédures de conception de la base de données.

La définition de la variabilité dans l'espace a été abordée, par le biais d'une campagne de mesure sur le site automobile ouvert géré par l'EMD (granulomètre ELPI), ceci en novembre 2004 ; les résultats seront traités lors du prochain exercice.

Enfin, une veille bibliographique est assurée. Nous avons porté un effort particulier sur la principale référence européenne (allemande). Des éléments de comparaison en termes de taille, de concentration, de typologie, ainsi que de sources ont ainsi été obtenus.

8. ACTIVITES DE NORMALISATION [11] [17]

8.1 MESURES DES RETOMBÉES SECHES (AFNOR)

L'EMD anime le groupe de travail ad hoc sur la révision de la norme NF X 43-007 sur la collecte des retombées sèches datant de 1973. Le GT implique deux AASQA, un laboratoire privé et des industriels.

8.2 MESURE DES PM_{2.5} (CEN)

La norme européenne EN 12341 limitée à la qualification de têtes PM₁₀ ne répond pas aux besoins des utilisateurs de jauges Bêta et de TEOM, qui étaient exclus du champ d'application de cette norme. Les travaux européens ultérieurs relatifs aux particules PM_{2.5} ont été mis en place différemment afin de :

- revoir les critères de choix des références gravimétriques,
- prendre en considération les méthodes automatiques,
- revoir les méthodes statistiques de comparaison.

L'EMD et l'INERIS ont participé aux réunions du CEN TC264 / GT 15 - Méthode de référence pour les matières fines en suspension PM_{2.5} , dont le document est en phase finale de rédaction et a été mis en enquête en 2004.

L'Afnor et plusieurs autres organismes de normalisation ont voté négativement ; ceci a permis de faire modifier lors de la dernière réunion plusieurs points dont l'examen avait été constamment différé jusqu'à présent, comme par exemple les conditions de transport et de conservation des filtres avant pesée, qui étaient très contraignantes. Le texte modifié va être soumis au vote final.

Il est prévu de réviser tout de suite après la norme EN 12341 concernant les PM 10, de manière à mettre les deux textes en cohérence.

9. CONCLUSION

Les travaux du LCSQA relatifs aux particules PM10 et PM2.5 ont été orientés par ce que requiert la Directive Européenne 1999/30/CE.

Les appareils TEOM et jauge Bêta standard peuvent sous-estimer les valeurs mesurées jusqu'à 40% par rapport à la gravimétrie. Les essais réalisés démontrent qu'il n'est pas possible d'apporter à ces résultats une correction mathématique scientifiquement défendable autre que d'un facteur égal à 1.

Les travaux réalisés en 2004 se sont orientés vers des solutions de correction technique, à l'aide d'essais comparatifs d'appareils améliorés, TEOM/FDMS et jauge Bêta-TRS.

Des mesures comparatives ont montré en Ile-de-France qu'un TEOM/FDMS pourrait permettre de corriger plusieurs appareils situés dans une zone homogène. D'autres travaux ont été initiés pour déterminer ce type de zone au niveau national (bassins d'air).

La qualité des mesures fournies par les TEOM a été améliorée par la mise en place d'une chaîne de contrôle et par une investigation sur les problèmes techniques rencontrés par les utilisateurs.

La surveillance des particules submicroniques a été poursuivie au travers des campagnes de mesures de la concentration en nombre permettant un suivi dans le temps et une étude de typologie, afin de documenter différentes situations françaises.

La mission permanente du LCSQA relative au suivi et/ou à la construction des textes réglementaires a été poursuivie de façon soutenue.

L'ensemble de ces travaux réalisés en 2004 entraîne pour 2005 une suite logique de développement de ces mêmes thèmes, axés essentiellement sur l'aspect équivalence des méthodes de mesure à des références, sur leur qualité et leurs incertitudes, sur les zones d'homogénéité spatiale et temporelle de la pollution particulaire et sur les fractions granulométriques plus fines afin de mieux répondre aux questions sanitaires.

10. REFERENCES

- [12] « **Programme pilote national de surveillance des particules** ». LCSQA / EMD 2004, étude n°4, Jean-Luc HOUDRET, Richard DYBIAK, Carlo ANGOTZI.
- [13] « **Test du nouvel analyseur de particules en suspension PM10 par radiométrie Bêta MP101M de chez Environnement S.A.** » LCSQA / EMD 2004, étude n°5, François MATHE.
- [14] « **Caractérisation de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain** », LCSQA / INERIS 2004, étude n°4, DRC-04-55264-n°227, Olivier BLANCHARD.
- [15] « **Mise à disposition en réseaux de moyens de contrôle des mesures des particules en suspension** ». LCSQA / EMD 2004, étude n°1, François MATHE.
- [16] « **Surveillance des particules submicroniques.** » LCSQA / INERIS 2004, étude n°5. DRC-04-55265-n°1081, Olivier LE BIHAN
- [17] « **Normalisation et directives européennes** », LCSQA / EMD 2004, étude n°2, Jean-Luc HOUDRET, François MATHE, Antoine ROBACHE.

***Harmonisation des stratégies de
surveillance***

Métrologie des COV

METROLOGIE DES COV

1. INTRODUCTION

Dans son programme 2004, le LCSQA a mené des travaux sur l'ensemble des techniques utilisées pour la mesure des COV en abordant les points suivants :

- La mesure des COV en continu en termes de formation et d'assistance technique aussi bien pour les analyseurs de BTEX que pour les analyseurs de COV spécifiques, en termes d'assurance qualité au travers de l'organisation d'un exercice d'intercomparaison et en dernier lieu au travers d'une étude visant à étendre la gamme des COV aujourd'hui mesurés aux espèces organo-chlorés,
- La mesure séquentielle des COV à la fois au travers de l'évaluation de méthodes d'échantillonnage passif menée par des essais en chambre d'exposition et sur site de deux types de tubes à diffusion et au travers d'études concernant l'échantillonnage actif et l'utilisation des équipements disponibles dans les AASQA pour leur analyse,
- Une étude visant à mettre au point des étalons de référence nationaux pour les COV toxiques en particulier organo-chlorés.

En dernier lieu, une étude visant à caractériser le comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et péri-urbaine a débuté sur la base de données horaires collectées pendant environ trois ans dans plusieurs réseaux de surveillance de la qualité de l'air.

2. MESURE DES COV EN CONTINU

2.1 ACCOMPAGNEMENT TECHNIQUE DES AASQA [18]

Une part importante de l'activité 2004 du LCSQA dans le cadre de l'accompagnement technique des AASQA à la mesure des COV a été consacrée à des actions d'assistance directe :

- Organisation de deux stages « BTEX » destinés au personnel des réseaux afin de les former à la technique d'analyse chromatographique et à l'utilisation pratique des analyseurs automatiques,
- Assistance aux AASQA suite à des demandes ponctuelles concernant en particulier la validation des données, la mise en place des techniques d'étalonnage et l'aide au diagnostic lorsqu'un dysfonctionnement de l'analyseur est avéré,
- Préparation de pièges de préconcentration, pour les analyseurs de COV Perkin Elmer,
- Préparation de tubes dopés de manière à réaliser l'étalonnage de l'analyseur Turbo Matrix ATD + chromatographe Perkin Elmer dans sa configuration off-line pour l'analyse de tubes passifs,
- Analyse de mélanges gazeux étalons contenant les 5 BTEX ou 31 COV (à noter que pour l'ensemble des mélanges gazeux étalon analysés, les teneurs évaluées étaient cohérentes avec les teneurs certifiées par le fabricant et les incertitudes associées à ces teneurs),

- Réception technique d'un analyseur de COV dans une station du réseau Coparly incluant la formation du personnel du réseau de manière à permettre l'autonomie des personnes en charge de l'analyseur en termes d'étalonnage, de vérification du bon fonctionnement, de diagnostic et d'identification de dysfonctionnements et de validation des données

2.2 EXERCICE D'INTERCOMPARAISON AU TRAVERS DE LA CIRCULATION DE CANISTERS [18]

Dans le cadre de la surveillance des précurseurs de l'ozone, des analyseurs de COV ont été implantés au cours de l'année 2001 dans quelques réseaux de mesure.

Dans le but de vérifier et d'assurer la qualité des mesures de COV, des exercices d'intercomparaison avec circulation de canisters dans l'ensemble des réseaux intéressés ont été conduits en 2002 et 2003/2004.

Le nombre de participants à l'exercice conduit en 2003/2004 a été de 8. L'exercice d'intercomparaison a intégré quatre types d'échantillons gazeux : un échantillon d'air zéro, un échantillon étalon contenant les 31 hydrocarbures correspondant à ceux définis dans la directive ozone et deux échantillons d'air ambiant à deux niveaux de concentration différents.

Dans un premier temps, l'analyse du mélange gazeux « AIR ZERO » n'a révélé aucune contamination particulière pour les systèmes analytiques concernés et a pu mettre en évidence que les concentrations faibles mesurées lors de la première analyse de ce mélange gazeux pouvaient être imputées en grande partie à un effet mémoire qui reste cependant limité.

Les circulations du mélange gazeux « ETALON » ont donné des résultats satisfaisants avec une répétabilité, évaluée au travers du coefficient de variation, de l'ordre de 5% et des écarts par rapport à la référence qui, à quelques exception près, sont de l'ordre de 15 à 20%. Ceci indique une procédure d'étalonnage, en général, correcte et maîtrisée. Cependant, cette seconde circulation montre l'intérêt du Contrôle Qualité pour une surveillance au long terme.

Les circulations des deux échantillons d'air ambiant (ayant essentiellement pour but de vérifier la bonne séparation chromatographique et de s'assurer de l'identification correcte des pics attribués aux différents COV visés) à deux niveaux de concentrations différents ont permis de mettre en évidence des résultats variables selon les participants et le niveau de concentration. De manière générale pour les niveaux de concentration élevés (supérieurs à 1ppb), les écarts sont comparables à ceux observés pour le mélange gazeux étalon (entre 20 et 30%). Toutefois, cet exercice a démontré, une fois encore, l'importance de la validation des données de manière à s'assurer de l'identification correcte des pics chromatographiques correspondant aux COV visés. Plus les concentrations mesurées sont faibles et plus la dispersion des résultats augmente.

L'ensemble de ces observations conduisent à penser que le renouvellement annuel d'un exercice d'intercomparaison du même type ou plus allégé (uniquement deux échantillons : étalon + air ambiant) est important dans le but d'assurer la qualité des mesures de COV conduites en France par les AASQA.

2.3 ETUDE DE LA MISE AU POINT DE LA MESURE EN CONTINU DES COV TOXIQUES [19]

La mesure en continu des hydrocarbures non méthaniques (HCNM) par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France concerne actuellement, de manière générale, les 31 composés organiques volatils (COV) cités dans la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant (directive 2002/3/CE du 12 février 2002). Or, compte tenu, d'une part, de l'évolution du contexte réglementaire national et international, vers un renforcement du contrôle autour des installations industrielles des composés chlorés en particulier et, d'autre part, de la présence notable de ces composés toxiques mise en évidence lors de plusieurs campagnes de mesure, il est apparu opportun d'étendre la méthode de mesure actuelle des 31 COV aux composés organo-chlorés.

Les 17 composés chlorés visés par l'US-EPA (norme TO-14) ont été sélectionnés. La méthode d'analyse des 31 COV par chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle développée à l'EMD a servi de point de départ au développement de la nouvelle méthode.

L'analyse quantitative en automatique dans l'air ambiant de 11 des 17 composés toxiques chlorés de la liste de l'US-EPA est aujourd'hui possible dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, grâce à la méthode analytique développée dans ce travail. Pour la plupart des composés, les limites de détection obtenues sont suffisantes (de l'ordre de la dizaine de ppt) et la linéarité garantit jusqu'à des teneurs de 50 ppb. Les coefficients de réponse pratiques seront utilisés de préférence aux coefficients de réponse théoriques, ce qui nécessitera un étalonnage régulier de l'analyseur par des bouteilles étalon type TO-14 associées à un dispositif de dilution.

Appliquée avec succès à l'analyse de quelques canisters prélevés à proximité de sites industriels, cette méthode a montré tout l'intérêt de pouvoir mesurer en automatique sur certains sites ce type de composés toxiques, ceux-ci pouvant être majoritaires dans le prélèvement. La mesure de 6 chlorés (chlorure de vinyle, 1,2-dichloroéthane, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, 1,4-dichlorobenzène, chlorométhane, chloroéthane), pour des questions de coélution ou de sensibilité, est clairement problématique dans la configuration analytique adoptée. En outre, le jeu de colonnes choisi ne permettra pas une mesure fiable de l'acétylène (coélution partielle avec l'isobutane), ce qui pourrait être gênant dans certains cas.

3. MESURE SEQUENTIELLE DES COV [20] [21]

En complément des mesures en continu des COV menées aujourd'hui dans plusieurs réseaux, une alternative consiste à réaliser des mesures séquentielles soit par échantillonnage actif (de quelques heures à quelques jours) soit par échantillonnage passif (de 7 à 14 jours voire plus).

3.1 MESURE DE BTEX PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF

Un échantillonneur passif peut être défini comme un dispositif capable de capter des composés dans l'air, à débit constant, grâce au seul processus de diffusion de ces composés dans l'air.

L'échantillonnage passif est devenu une technique courante dans le domaine de la surveillance de la pollution de l'air en milieu urbain. Sa facilité de mise en œuvre et son faible coût d'équipement en font un mode d'échantillonnage particulièrement bien adapté à la réalisation de campagnes de mesures intégrant un nombre important de sites. Divers échantillonneurs peuvent être utilisés et les travaux menés concernent deux types d'échantillonneur : les tubes axiaux de type Perkin Elmer et Radiello-Perkin Elmer (tube axial développé à l'INERIS) dont le prélèvement est réalisé suivant un axe et le tube Radiello dont l'échantillonnage se fait de façon radiale sur toute la circonférence du tube.

Essais réalisés en chambre d'exposition [20] [21] [22] [23] [24]

Les essais réalisés en chambre d'exposition à l'INERIS, au cours de l'année 2004 consistaient à étudier l'influence éventuelle du toluène à forte concentration pour le piégeage du benzène sur des tubes axiaux. En effet, il est connu que les molécules de benzène adsorbées peuvent être déplacées par des composés ayant une affinité plus grande avec l'adsorbant utilisé. Les essais ont permis de montrer que la présence de toluène en concentrations sensiblement plus élevées que la normale ($160\mu\text{g}/\text{m}^3$) n'influe pas notablement sur les vitesses de prélèvement des tubes axiaux Perkin Elmer, qu'il s'agisse du benzène ou du toluène lui même.

Suite à des essais concernant le tube Radiello, réalisés en chambre d'exposition à l'EMD au cours de l'année 2003, des formules de correction des débits d'échantillonnage ont été établies. Ces équations permettent de calculer les débits d'échantillonnage modélisés du tube Radiello adaptés aux différentes conditions d'exposition. La modélisation intègre les effets spécifiques et combinés des principaux facteurs environnementaux (température, niveaux de concentration,...) qui affectent les mesures.

Le programme d'évaluation engagé à l'EMD au cours de l'année 2004 concernant le tube Radiello a permis de tester l'application des débits d'échantillonnage modélisés pour une durée de prélèvement de 14 jours dans des conditions extrêmes d'exposition (température et niveaux de concentrations élevés). Les résultats de cet essai montrent que la diminution du débit d'échantillonnage du benzène liée aux effets combinés des trois facteurs (la température, la durée d'exposition et le niveau de concentration) est assez bien reproduite par le modèle empirique établi pour le calcul du débit d'échantillonnage. Pour des prélèvements de 14 jours, les débits d'échantillonnage modélisés restent applicables. Néanmoins, en choisissant une durée de prélèvement de 14 jours, on se place dans un domaine de fortes variations des débits d'échantillonnage, qui a pour effet d'augmenter les incertitudes des mesures.

Evaluation des tubes à diffusion sur site [20] [21] [22]

En dernier lieu de l'ensemble des travaux consacrés à l'échantillonnage passif des BTEX, une évaluation de deux types de tubes a été réalisée sur trois sites de mesure équipés d'analyseurs en continu Perkin Elmer. Pour cela, des campagnes de mesure des BTEX sur site ont été conduites conjointement par l'EMD qui prend en charge l'analyse des tubes radiaux Radiello et l'INERIS qui utilise des tubes axiaux RPE (Radiello-Perkin Elmer). Les essais comprenaient à la fois des expositions de 7 jours et de 14 jours.

Concernant les tubes Radiello, les débits d'échantillonnage fournis par la Fondation Salvatore Maugeri et les débits d'échantillonnage modélisés ont été utilisés pour le calcul des concentrations en BTEX. Un bon niveau d'accord est trouvé entre les méthodes de mesure (mesures en continu et tubes). Les écarts les plus faibles ($\leq 8\%$ en moyenne) sont obtenus pour des expositions de 7 jours, lorsque les débits d'échantillonnage modélisés sont utilisés.

Concernant le benzène, les résultats montrent l'intérêt d'utiliser le débit modélisé avec une durée d'exposition de 7 jours pour éviter une sous-estimation de la mesure du tube. La répétabilité des mesures obtenue pour les différentes séries de six tubes analysés s'est avérée satisfaisante pour l'ensemble des composés et pour les deux durées d'exposition (coefficients de variation moyens entre 3 et 7 %). Les incertitudes des mesures présentent des valeurs assez différentes selon la durée d'exposition choisie (7 jours ou 14 jours) et le type de débit d'échantillonnage utilisé. Globalement, l'application des débits d'échantillonnage modélisés, établis à partir des résultats des essais en chambre d'exposition, améliore sensiblement la précision des mesures. Une durée d'exposition de 7 jours couplée à l'application des débits d'échantillonnage modélisés semble être les meilleures conditions d'utilisation du tube Radiello. Dans cette configuration, l'incertitude élargie d'une mesure individuelle, évaluée conformément à la norme NF ISO 13752, est égale à 33% pour le benzène, 27% pour le toluène, 30% pour le m+p-Xylène et se situe entre 35 et 40% pour l'éthylbenzène à un niveau de concentration supérieur à $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et entre 38 et 40% pour l'o-Xylène.

Concernant les tubes axiaux RPE, pour tous les composés les écarts moyens se situent dans une fourchette de 30% pour des concentrations relativement basses (entre $0,5$ et $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Des écarts plus importants et une surestimation pour les tubes passifs ont été notés pour le benzène à faibles concentrations (de $0,5$ à $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), écarts sans doute imputables à la valeur des blancs non retranchée des résultats des analyses. Compte tenu des écarts observés selon la concentration, il convient d'utiliser le débit d'échantillonnage théorique (dédit des dimensions du tube) pour de faibles concentrations en benzène (inférieures à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour des prélèvements sur 7 jours tandis que pour des prélèvements sur 14 jours, le débit d'échantillonnage expérimental doit être utilisé.

Ainsi, l'échantillonnage passif, avec l'utilisation de tubes à échantillonnage radial ou axial, constitue une méthode alternative en termes d'estimation de la valeur moyenne annuelle du benzène, en conformité avec la directive fille. Compte-tenu des études réalisées depuis plusieurs années, il sera possible de réaliser, au cours de l'année 2005, notamment au travers du groupe de travail « surveillance du benzène », un bilan complet des performances des méthodes en regard des normes européennes et du texte-guide sur l'équivalence de méthodes alternatives par rapport à la méthode de référence.

3.2 UTILISATION DU TURBOMATRIX/GC PERKIN ELMER POUR L'ANALYSE DE COV AVEC PRELEVEMENT ACTIF SUR TUBES [21]

Depuis 2001 plusieurs AASQA sont équipées de chaînes d'analyse des COV Perkin Elmer, qui comprennent un préconcentrateur-thermodésorbeur automatique et un passeur de tubes de préconcentration remplis d'adsorbants, un chromatographe en phase gazeuse et des détecteurs (FID et/ou spectromètre de masse).

Compte tenu du fait que l'unité d'injection que constitue le Turbomatrix est capable de réaliser des prélèvements en mode direct (mode on-line) mais est également capable d'analyser des tubes ayant au préalable servi à échantillonner des COV par prélèvement actif, il est apparu important d'étudier l'utilisation de ce matériel pour l'analyse des prélèvements de COV sur tubes en prenant le fonctionnement en mode on-line comme référence.

L'expérience d'utilisation de la chaîne analytique complète (préconcentrateur / analyse chromatographique avec double colonne/ double détection FID) dans un premier temps par l'EMD et dans un second temps par plusieurs réseaux dans son mode on-line a montré une stabilité dans le temps remarquable lorsque tous les paramètres de fonctionnement sont fixés. Cependant son utilisation pour l'analyse de tubes présente des difficultés spécifiques et demande un suivi très rigoureux des différentes opérations.

Les essais réalisés par l'INERIS en 2003/2004 ont permis de montrer d'une part que le prélèvement actif des COV de 3 à 10 atomes de carbone est possible sur des tubes équipés de 2 ou 3 zones d'adsorbants (débits compris entre 20 et 200mL/min) et d'autre part que sur les adsorbants de type Cabotrap, Carbopack et Carbosieve SIII, la température de désorption des tubes ne doit pas être trop basse ($>300^{\circ}\text{C}$) afin de permettre la récupération de la totalité des composés piégés. La conservation des prélèvements peut se faire à température ambiante lorsque seuls les composés lourds, à partir de 6 atomes de carbone, sont visés ; tandis que la conservation des composés légers imposerait une conservation au froid.

De manière générale, ces travaux mettent en évidence que la mesure des précurseurs de l'ozone à partir de 3 atomes de carbone est possible sur des tubes d'adsorbants multi-zones, moyennant un certain nombre de précautions. Le prélèvement par canisters des précurseurs de l'ozone reste le plus adapté notamment parce qu'il permet d'analyser des composés à partir de C_2 et que, contrairement aux tubes multi-zones, la conservation se fait plutôt mieux en présence d'un taux d'humidité important. Néanmoins, les canisters restent une méthode lourde en termes d'investissement, de nettoyage et de manutention.

4. ETUDE SUR LA MISE EN PLACE D'ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX POUR LES COV TOXIQUES [25]

Afin de répondre aux demandes des AASQA, le LCSQA a commencé, en 2004, à mettre au point des étalons de référence pour 5 composés organiques volatils toxiques : le dichlorométhane, le 1,2 dichloroéthane, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène, le styrène.

La mise en oeuvre du système d'analyse a pris plus de temps que prévu, étant donné la complexité du système utilisé.

Les premiers résultats montrent que :

- La fabrication des mélanges gazeux ne pose pas, pour l'instant, de problème particulier.
- Un certain nombre de paramètres d'analyse reste à optimiser au niveau du thermodésorbeur, tels que le débit de prélèvement, les températures d'adsorption, les débits de fuite et autres.

5. CARACTERISATION DU COMPORTEMENT SPATIO-TEMPOREL DES COV EN ATMOSPHERE URBAINE ET PERIURBAINE [26]

Depuis environ trois ans, la mesure horaire des COVNM a été mise en place dans plusieurs réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Le but de cette mesure était de répondre à la directive européenne sur l'ozone 2002/3/CE qui spécifie que la mesure des précurseurs de l'ozone doit porter sur une liste « appropriée » de COV (une liste de 31 COV est recommandée). L'annexe VI de cette directive définit un quadruple objectif pour la mesure des COVNM :

- analyser les tendances des précurseurs d'ozone
- vérifier l'efficacité des stratégies de réduction des émissions
- vérifier la cohérence des inventaires d'émissions
- aider à l'attribution des sources d'émissions pour les teneurs mesurées

Parmi les cinq AASQA qui ont été équipées d'analyseurs de type Perkin Elmer, trois d'entre elles ont démarré leur installation en mode on-line au cours de l'année 2001 et par conséquent leurs données horaires en COV sont disponibles pour les années 2001, 2002 et 2003. Ainsi l'exploitation des données horaires en COV aujourd'hui disponibles doit permettre de répondre en partie aux objectifs précédemment rappelés. En effet, nous n'avons pas à ce jour assez de recul pour répondre aux deux premiers objectifs indiqués ci-dessus. A contrario, cette étude se propose de répondre aux deux derniers avec l'exploitation des données en termes d'évolutions temporelle et géographique des concentrations et de contribution des sources aux teneurs ambiantes. A terme, les résultats seront comparés aux résultats des inventaires d'émission sachant qu'il conviendra de bien définir l'aire d'étude, d'évaluer les différentes sources à prendre en compte et les phénomènes d'advection entraînant des déplacements et des dilutions des masses d'air susceptibles d'être amenées sur le site de mesure considéré comme le site récepteur.

Chaque site présente une typologie spécifique : site urbain pour Marseille, site périurbain pour Strasbourg et site rural sous influence industrielle pour Grenoble. Les sources susceptibles d'influencer les teneurs ambiantes en COVNM de chaque site de mesure ont été systématiquement répertoriées et trois bases de données ont été constituées à partir des données de concentrations et de données météo recueillies sur les trois sites. A ce jour, les trois bases de données réunissent plus de 1 200 000 données de concentration en COV.

Une comparaison entre les moyennes et les médianes de chaque composé des trois sites de mesure retenus et des données collectées antérieurement sur des sites du Nord de la France a été effectuée. Le site de Marseille présente ainsi une concentration moyenne (pour les 31 COV) deux à trois fois plus importante que les sites de Grenoble et de Strasbourg. De plus, la répartition des apports de chaque famille de COV aux teneurs totales mesurées n'est pas identique d'un site à l'autre. Compte tenu de la nette différence de ces dernières lors du passage des mois d'hiver à ceux d'été, il est possible d'affirmer que le site de Grenoble semble être le site le plus sensible à la saisonnalité notamment à cause de son aspect rural et de la proximité de massifs montagneux responsables de températures très froides l'hiver.

Trois analyses descriptives distinctes ont ensuite été réalisées pour l'ensemble des composés : les analyses des variations journalières et saisonnières et les roses de pollution. De manière générale, quel que soit le site de mesure, le trafic automobile semble être la source principale d'une grande majorité de composés. Cependant, sur chacun site, quelques composés ont montré un comportement singulier. Ainsi, des teneurs nocturnes élevées en benzène et cyclohexane provenant d'une direction Est ont été relevées pour le site de Marseille. L'établissement des cellules de brise est un des phénomènes qui peut être avancé pour expliquer ces observations. En effet, durant la nuit, la terre se refroidit rapidement tandis que la mer garde sensiblement la même température. Il résulte de cela une brise de terre qui souffle d'Est en Ouest sur Marseille. Les teneurs nocturnes peuvent donc être attribuées à des émissions liées à une usine spécialisée dans la chimie située à l'Est de la ville. De manière comparable, des teneurs nocturnes plus importantes sont observées pour le 1,3-butadiène mesuré sur Grenoble et Strasbourg. Les émissions liées à ces teneurs élevées ont été attribuées à deux usines spécialisées dans les élastomères. En dernier lieu, l'isoprène a présenté, pour l'ensemble des analyses et pour les trois sites, un comportement remarquable.

Contrairement aux autres composés qui présentaient des profils saisonniers avec des maxima hivernaux, l'isoprène possède des maxima pendant la période estivale. Le caractère biogénique de ce composé avec une production accrue en présence de lumière et lorsque la température s'élève est ainsi démontrée. Pour le site de Strasbourg, compte tenu du profil journalier présentant deux hausses correspondant aux heures de pointe du trafic routier, les teneurs en isoprène ne semblent pas issues majoritairement des sources biogéniques.

Les analyses descriptives ne sont que la première étape de l'extraction des informations contenues dans les données et des modélisations seront effectuées à l'aide de modèles type source-récepteur afin d'attribuer la contribution de l'ensemble des sources aux teneurs ambiantes. Enfin, les résultats seront confrontés aux inventaires d'émission. Une critique (représentativité de la maille, déplétion due à l'activité photochimique, absence de variations temporelles, ...) et une éventuelle validation de ces inventaires pourront être ainsi faites.

6. PERSPECTIVES

L'étude visant à mettre en place un étalon de référence national pour les COV toxiques sera poursuivie au cours de l'année 2004.

La formation à l'utilisation des analyseurs de BTEX sous forme de stages sera également poursuivie, de même un exercice d'intercomparaison au travers d'une circulation de canisters sera organisé par l'EMD de manière à assurer la qualité des mesures réalisées en mode on-line, en outre un premier exercice d'intercomparaison portant sur les tubes à diffusion BTEX sera organisé par l'INERIS.

Un bilan des mesures (technique utilisée, fréquence de mesure) réalisées en France concernant la mesure des BTEX et plus particulièrement du benzène sera réalisé sachant que la surveillance des BTEX est conduite depuis plusieurs années au sein des AASQA à l'aide de plusieurs techniques (tubes passifs, analyseurs automatiques).

Il s'agira de préciser dans quelles conditions ces techniques sont utilisées et quelles sont les limites à leur utilisation. Il conviendra également de vérifier la cohérence des mesures réalisées en France avec les objectifs de la Directive européenne et les exigences des normes CEN nombreuses en ce qui concerne la mesure du benzène (PR NF EN 145662-1(2003), PR NF EN 14662-2 (2003), PR NF EN 1466-4 (2003), PR NF EN 14662-5 (2003), PR NF EN 14662-3 (2003)). Les travaux seront exposés et discutés au sein du groupe de travail « surveillance du benzène ».

7. REFERENCES

- [18] « **Assistance et formation du personnel des réseaux à la mesure des COV** », LCSQA / EMD 2004, étude n°3, décembre 2004. Nadine LOCOGE, Jean-Claude GALLOO, Thierry LEONARDIS, Laurence DEPELCHIN, Isabelle FRONVAL.
- [19] « **Etude de la mise au point de la mesure en continu de COV toxiques dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air** », LCSQA / EMD 2004, étude n°8, décembre 2004. Alexandre TOMAS, Fabien TROUSSIER, Nadine LOCOGE, Thierry LEONARDIS.
- [20] « **Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX** », LCSQA / EMD 2004, étude n°7, décembre 2004. Hervé PLAISANCE, Anne PENNEQUIN-CARDINAL, Thierry LEONARDIS, Nadine LOCOGE.
- [21] « **Mesure des COV - mesure par échantillonnage séquentiel** », LCSQA / INERIS, novembre 2004, Isabelle ZDANEVITCH, Yoann FAGAULT.
- [22] « **Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les Composés Organiques Volatils dans l'air intérieur** ». Anne PENNEQUIN-CARDINAL, thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005.
- [23] « **Dependence on sampling rates of Radiello diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time** ». Anne PENNEQUIN-CARDINAL, Hervé PLAISANCE, Nadine LOCOGE, Olivier RAMALHO, Séverine KIRCHNER and Jean-Claude GALLOO. Talanta, 65: 1233-1240, 2005.
- [24] « **Performances of the Radiello diffusive sampler for BTEX measurements: influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates** ». Anne PENNEQUIN-CARDINAL, Hervé PLAISANCE, Nadine LOCOGE, Olivier RAMALHO, Séverine KIRCHNER and Jean-Claude GALLOO. Atmospheric Environment, 39: 2535-2544, 2005.
- [25] « **Etude sur la mise en place d'étalons de référence nationaux pour les COV toxiques** », LCSQA/LNE C370J14 de Novembre 2004
- [26] « **Caractérisation du comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et périurbaine** », LCSQA / EMD, décembre 2004, Fabien TROUSSIER, Nadine LOCOGE.

*Harmonisation des stratégies de
surveillance*

*Nouveaux polluants :
4^{ème} Directive fille - Métaux et HAP -
Pesticides*

NOUVEAUX POLLUANTS : 4^{EME} DIRECTIVE FILLE - METAUX ET HAP - PESTICIDES

1. INTRODUCTION

Depuis la première version (fin 2001) de la quatrième directive fille concernant les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les métaux, plusieurs versions différentes ont circulé dans les pays membres. Après plusieurs échanges entre les différents pays et différents changements dans le contenu, la quatrième directive fille a été promulguée le 15 décembre 2004. La surveillance des HAP (B(a)P) et des métaux (As, Cd, Ni et Hg) dans l'air ambiant devient de ce fait obligatoire et les pays membres ont jusqu'au 15 février 2007 au plus tard pour mettre en vigueur les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer aux exigences de la directive. Dans le tableau suivant sont présentés les valeurs cibles ainsi que les seuils d'évaluation préconisés par la directive.

Polluant	Valeur cible * (ng/m³)	Seuil d'évaluation supérieur (ng/m³)	Seuil d'évaluation inférieur (ng/m³)
Arsenic (As)	6	3.6	2.4
Cadmium (Cd)	5	3	2
Nickel (Ni)	20	14	10
Benzo(a)pyrène (B(a)P)	1	0.6	0.4

** en moyenne annuelle du contenu total de la fraction PM10*

Tableau 1. Valeurs cibles et seuils supérieurs et inférieurs préconisés par la directive

Depuis plusieurs années et dans un souci d'anticipation, le LCSQA en concertation avec le MEDD et l'ADEME a réalisé plusieurs études sur la faisabilité des prélèvements et des analyses des HAP et des métaux sur le territoire français. Deux programmes pilote, un pour les métaux et un autre pour les HAP, ont également vu le jour avec la collaboration des nombreuses AASQA. Ces programmes ont permis d'une part, de connaître les niveaux des concentrations des métaux et des HAP dans différents sites en France et d'autre part, de mettre en évidence les principaux problèmes liés au prélèvement et à l'analyse de ces composés.

Les résultats ainsi obtenus serviront de base pour la définition d'une stratégie commune de surveillance de ces composés en accord avec les préconisations de la directive et conforme aux protocoles normalisés en cours d'élaboration au sein des GT du CEN.

En effet, le LCSQA participe à l'élaboration des normes CEN pour le prélèvement et l'analyse du Pb, Cd, As et Ni (CEN/TC 264/WG 14) et du B(a)P (CEN/TC 264/WG 21) dans l'air ambiant, et pour la mesure du Pb, Cd, As et Ni (CEN/TC 264/WG 20) dans les dépôts.

Par ailleurs, les travaux entamés depuis plusieurs années dans le domaine de la surveillance des pesticides répondent aux mêmes exigences méthodologiques (maîtrise des prélèvements et des analyses en différé, choix des composés, répartition entre les phases gazeuses et particulaires) et leur surveillance est basée sur les mêmes questions.

2. LES METAUX [27]

2.1 TRAVAUX SUR L'AS, LE CD, LE NI, ET LE PB

Le programme pilote concernant l'As, le Cd, le Ni et le Pb a démarré en 1999 avec cinq AASQA et depuis, la mesure des métaux est pratiquée par la majorité des AASQA (au moins de façon ponctuelle).

Durant l'année 2004, les travaux réalisés ont porté principalement sur des actions d'information, de transfert de savoir et de compétences techniques, de méthode de sélection des laboratoires d'analyses, visant à garantir la qualité et l'homogénéité des mesures à l'échelle nationale.

2.1.1 Filtres vierges

Cette année 1300 filtres (Wathman de type QMA et Pall de type Tissuquartz QAT-UP) ont été testés et distribués aux AASQA. Les filtres envoyés sont toujours accompagnés d'une lettre résumant les teneurs mesurées par lot de fabrication à l'EMD.

Dans le tableau suivant sont présentés, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour le lot D1320637.

	As	Cd	Ni	Pb
Teneur (ng/filtre)	0.7	2.6	43	12
LD technique analytique (ng/filtre)	0.2	0.15	0.45	0.35
LD méthode (ng/filtre)	0.7	7	40	7.4

Tableau 2. Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA – lot D1320637

En parallèle, le test d'autres filtres présents sur le marché est poursuivi afin de pallier un éventuel manquement de la part des fournisseurs habituels.

Un nouveau modèle de filtres a été testé cette année, il s'agit d'un filtre en PVC fabriqué par Pall (modèle GLA-5000, taille des pores 5µm). Les résultats montrent que, d'un point de vue analytique (qualité des blancs), ils peuvent être utilisés pour la surveillance des métaux. Il faudra cependant valider leur utilisation, lors d'un prélèvement réel de particules afin de s'assurer de la bonne mise en solution des métaux lors de l'attaque.

2.1.2 Exercice de comparaison inter-laboratoires

Neuf laboratoires ont participé à l'exercice de comparaison inter-laboratoires organisé en 2004 par l'EMD. Il s'agit de :

- Atmo Picardie
- Carso (Lyon)
- Ianesco Chimie (Poitiers)
- Institut Pasteur de Lille
- Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris
- Laboratoire de Rouen

- Micropolluants technologie (Thionville)
- ORA
- Laboratoires Wessling (Lyon)
- L'EMD constitue le dixième laboratoire ayant participé à l'exercice.

Chaque laboratoire a analysé trois échantillons chargés par l'EMD et trois filtres vierges selon des techniques de minéralisation et de mesure différentes. Un des laboratoires n'a pas rendu de résultats pour des raisons de panne de son instrument d'analyse. Les résultats des autres laboratoires sont globalement positifs.

Malgré les faibles teneurs contenues dans les échantillons, cinq laboratoires sur dix analysent les quatre métaux présents dans les échantillons et respectent les objectifs de qualité (40 % d'incertitude pour As, Cd et Ni et 25 % pour le Pb) fixés par la directive pour un niveau de concentration équivalent aux valeurs seuils et valeurs limites.

Trois autres laboratoires respectent ces mêmes critères de qualité pour deux éléments (le non respect pour les deux autres éléments peut s'expliquer, soit par la non détection de l'élément (teneurs inférieures à la limite de détection du laboratoire), soit par l'éloignement de la valeur de la gamme d'acceptation du Z-score).

Un seul laboratoire a présenté un résultat non satisfaisant et/ou non détecté sur chaque élément pour au moins un des trois échantillons analysés.

Une comparaison des résultats obtenus pour les deux années (2003 et 2004) où se sont déroulés ces tests montre que seuls 6 laboratoires ont participé aux deux campagnes de mesures alors que 5 autres y ont participé soit en 2003, soit en 2004.

Parmi les laboratoires ayant participé aux deux campagnes, on note que 5 laboratoires sur 6 ont obtenu des résultats satisfaisants (Z-scores < 2) pour l'ensemble des éléments au cours des deux tests. Un laboratoire montre une amélioration de ces résultats en Pb alors que le Ni reste problématique. Plusieurs laboratoires n'ont pas fourni de données en As, ceci étant lié à des problèmes de blancs ou de limites de quantification.

2.1.3 Analyse par PIXE (Proton Induced X-ray Emission)

Dans la prolongation des travaux engagés en 2003, des essais de comparaison entre les techniques PIXE et ICP-MS ont été réalisés en 2004.

Cette année la durée de prélèvement a été allongée afin de permettre une meilleure comparaison entre les deux techniques. L'augmentation de la quantité de particules récoltées (200 m³ d'air filtré), se rapprochant du cas de figure le plus souvent rencontré par les AASQA, a permis de détecter au PIXE tous les éléments visés avec des écarts entre les techniques analytiques inférieures à 22% pour le Ni, Pb et Cd mais de 31% pour l'As. La répétabilité individuelle de chacune des techniques a été satisfaisante pour tous les éléments (à l'exception de deux points aberrants en PIXE). Comme en 2003, les mesures de Ni présentent des recouvrements d'incertitudes convenables compte tenu de la limite de détection des deux méthodes. Le problème lié au choix du filtre qui doit être à la fois adapté au prélèvement des particules atmosphériques (norme EN 12341) et à l'analyse par PIXE semble donc persister malgré les progrès accomplis. D'autres améliorations au niveau du prélèvement et de l'analyse par PIXE doivent encore être apportées afin d'atteindre les critères de qualité (précision, justesse, et reproductibilité) requis dans le cadre du projet de norme européenne sur les métaux (prEN 14902).

2.1.4 Recommandations pour le choix d'un laboratoire d'analyse

Des recommandations spécifiques ont été rédigées sous forme d'annexes afin :

- de simplifier la procédure de sélection d'un laboratoire d'analyse de l'As, Ni, Cd et Pb dans les particules atmosphériques par les AASQA,
- de mettre en place une procédure de test de ces laboratoires en vue de l'analyse des métaux visés,
- d'effectuer le prélèvement de la fraction PM10 des particules en vue de l'analyse de l'As, Ni, Cd et Pb ,
- de surmonter les difficultés d'analyse rencontrées pour le Ni dans les particules atmosphériques .

2.1.5 Méthode de référence pour Pb, Cd, Ni, As (GT 14)

Le projet prEN 14902 : Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée pour la mesure de Pb, Cd, As, et Ni dans la fraction MP10 de la matière particulaire en suspension - a été soumis à l'enquête CEN en 2004 ; le vote formel est prévu en 2005.

2.2 TRAVAUX SUR LE HG [56]

Cette année une synthèse regroupant tous les travaux effectués depuis 1998 par le LCSQA a été rédigée. Ces travaux ont été axés d'une part sur la recherche et la mise en place d'une méthode de mesure appropriée pour le Hg tout en respectant les préconisations de la quatrième directive fille, et d'autre part, sur la réalisation des campagnes de mesure sur différents sites en France.

En ce qui concerne la métrologie, des essais sur les différentes méthodes de mesure (méthode manuelle et méthodes automatiques) ont permis de retenir l'appareil Tekran, et des recommandations ont été émises quant à son utilisation. Cet appareil est actuellement à disposition des AASQA pour la réalisation des campagnes de mesure.

Pour ce qui est des campagnes de mesure, 28 campagnes ont été réalisées sur des sites ruraux, urbains, et de proximité industrielle. On notera que sur l'ensemble des campagnes réalisées les concentrations observées se trouvent à une exception près en dessous de la valeur seuil européenne initialement proposée (mais non adoptée) de 50 ng/m³.

En effet, contrairement aux HAP et métaux particuliers, le document ne fixe pas de valeur cible pour le Hg. La commission affiche une volonté de gérer le cas du mercure de manière globale afin de proposer en 2004 une stratégie cohérente de réduction des rejets dans l'environnement. En outre elle prévoit le réexamen du texte actuel en 2010 en s'appuyant sur les travaux de recherche menés sur l'évaluation de l'impact des métaux sur la santé des personnes et l'environnement, notamment via les dépôts. La méthode de référence retenue pour la mesure du mercure gazeux dans l'air ambiant fait appel aux appareils automatiques fonctionnant sur le principe de la détection par fluorescence atomique (tels que l'appareil TEKRAN) ou l'absorption atomique.

3. LES HAP [28] [29] [30] [31]

Les travaux du LCSQA sur les HAP ont comme principal objectif de proposer aux AASQA une méthode de prélèvement et d'analyse fiable, facile de mise en œuvre et conforme aux protocoles normalisés en cours d'élaboration au sein du TC 264 WG 21 du CEN.

De ce fait, en 2004, l'INERIS a rédigé un rapport de recommandations pour la surveillance des HAP dans l'air ambiant, qui est basé sur les résultats obtenus lors du programme pilote national de surveillance des HAP, et des travaux réalisés depuis plusieurs années dans ce domaine.

En parallèle, nous avons continué notre mission d'appui technique aux AASQA, en réalisant une campagne d'intercomparaison entre différents laboratoires, une étude sur les artefacts de réactivité des HAP lors du prélèvement, une autre sur la faisabilité de la mesure des HAP dans les dépôts et en faisant des campagnes de prélèvement autour des sites non couverts par le programme pilote.

Nous avons également continué notre participation aux travaux de normalisation au sein du CEN.

3.1 CAMPAGNE D'INTERCOMPARAISON DES LABORATOIRES [28]

Afin de nous assurer de la comparabilité des résultats obtenus durant ce programme, un essai interlaboratoires a été réalisé fin 2003. L'objectif de cet essai était d'une part de fournir aux AASQA des éléments sur les performances analytiques des laboratoires, et d'autre part, de permettre aux laboratoires d'améliorer leur savoir-faire sur l'analyse des HAP afin de répondre aux préconisations de la IV^{ème} directive fille.

Les résultats mettent en évidence la difficulté pour les laboratoires à travailler aux très faibles concentrations, voisines aux limites de détection, particulièrement pour les composés lourds (composés préconisés dans la future directive fille) qui sont moins abondants que les composés légers.

L'utilisation des appareils de prélèvement à haut débit est préconisée afin d'éviter des problèmes analytiques dus aux limites de détection des laboratoires et/ou à une dispersion trop importante des résultats.

3.2 PROGRAMME PILOTE NATIONAL DE SURVEILLANCE DES HAP [29]

Entre octobre 2001 et décembre 2003, neuf Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) ont participé avec sept laboratoires associés au programme national de surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant.

Ces deux années de travail nous ont permis de calculer des moyennes annuelles du B(a)P dans la fraction PM₁₀ sur 9 villes françaises et 14 sites de prélèvement (prélèvement pendant 24 heures tous les jours, de façon à couvrir tous les jours de la semaine).

Dans le tableau suivant sont présentées les moyennes annuelles du B(a)P en ng/m³. En gras et en gris foncé, on observe des dépassements de la valeur cible préconisée par la directive, et en gris clair, on observe des valeurs supérieures au seuil d'évaluation supérieur (0.6 ng/m³) ce qui implique une obligation de mesurer le B(a)P

	Type de site	Moyenne 2002	Moyenne 2003
AIRMARAIX	urbain	0,29	0,21
AIRFOBEP	urbain, indus	0,27	0,31
AIRCOM	trafic	0,51	0,25
ASCOPARG	trafic	0,77	1,27
COPARLY	trafic	0,85	1,07
ATMO POITOU-CHARENTES	urbain	0,60	0,51
AIRNORMAND (1)	industriel	0,14	
AIRNORMAND (2)	industriel		0,17
AREMA LM (1)	urbain	1,03	0,88
AREMA LM (2)	trafic	0,63	0,62
AIRPARIF (1)	trafic	0,60	0,59
AIRPARIF (2)	urbain, indus	0,34	0,49
AIRPARIF (3)	urbain	0,16	0,27
AIRPARIF(4)	urbain	0,16	0,27

Tableau 3. Moyennes annuelles pour le B(a)P en ng/m³

Les résultats obtenus lors du programme pilote montrent entre autres que :

- La valeur cible préconisée par la directive fille pour le B(a)P (1 ng/m³) n'est dépassée que très légèrement et sur un nombre très limité de sites.
- En revanche, le seuil d'évaluation supérieur (0,6 ng/m³) est dépassé sur presque la moitié des sites, ce qui implique l'obligation de mesurer le B(a)P dans les agglomérations concernées
- La saisie minimale des données pendant la durée réelle du programme a été de 87 % en moyenne, alors que la directive préconise une valeur de 90 %. Des efforts sont donc à réaliser sur ce critère, d'autant plus que pour ce qui concerne les mesures fixes, il faudra passer à un prélèvement tous les 3 jours ce qui va doubler le nombre d'échantillons à analyser (120 échantillons par an).
- Pour le B(a)P, ainsi que pour les HAP totaux on observe une nette différence des concentrations été/hiver, avec des concentrations beaucoup plus élevées en hiver. En global, les résultats montrent que pour le B(a)P les plus fortes concentrations sont également observées sur les sites trafic, suivi des sites urbains et des sites industriels.

- Les résultats semblent montrer, que pour les sites choisis dans ce programme pilote, et pour toutes les saisons confondues, les plus fortes concentrations des HAP totaux sont observées pour les sites trafic suivies des sites urbains, et que les plus faibles concentrations sont obtenues pour les sites industriels.
- Nous avons aussi observé que le rapport entre les concentrations hivernales et estivales était plus important pour le B(a)P que pour les HAP totaux, ce qui peut être expliqué par des processus de dégradation plus intenses l'été et plus importants pour le B(a)P que pour les autres HAP, étant donnée sa grande réactivité.
- Le calcul du coefficient de corrélation entre le B(a)P et les HAP totaux a mis en évidence une très bonne corrélation alors que le B(a)P ne représente que 5 % de la totalité des HAP.
- La contribution du B(a)P au mélange des HAP proposés par la directive se situe la plupart du temps entre 15 et 20 % avec une moyenne pour la France, tout site confondu de 17 %.
- En ce qui concerne la partition gaz/particule, elle est marquée pour les HAP les plus légers (PHE, ANT, FL et PY) mais le B(a)P n'a jamais été détecté en phase gazeuse sur aucun des sites faisant l'analyse séparée des phases gazeuse et particulaire. Même lors de la période caniculaire de l'été 2003.
- Les résultats des blancs ainsi que les résultats obtenus lors de la campagne d'inter-comparaison réalisée durant le programme pilote, permettent de confirmer la pertinence des résultats rendus par tous les laboratoires participant au programme pilote.

3.3 RECOMMANDATIONS POUR LA MISE EN PLACE DE LA DIRECTIVE POUR LES HAP [30]

Un rapport de recommandations pour la mise en application de la IV^{ème} directive fille (partie concernant les HAP) a également été rédigé. Ce rapport passe en revue toutes les préconisations de la directive sur la mesure du B(a)P et des HAP autres que le B(a)P dans l'air ambiant et dans les dépôts.

Les meilleures techniques disponibles pour répondre à la directive sont présentées dans le rapport et des recommandations sont données aussi bien sur la partie prélèvement et analyse, que sur la partie concernant le nombre des sites à instrumenter, modélisation, etc...

3.4 CAMPAGNES SPECIFIQUES DES HAP ET HAP OXYGENES [31]

Cette année, les travaux ont été orientés sur l'étude de l'influence du chauffage au bois, réputé pour être la source majeure d'émission de HAP en France. Nous avons réalisé deux études sur ce thème :

- **une première visant une chaufferie au bois:** en collaboration avec l'ASPA nous avons réalisé une campagne de prélèvement à proximité d'une chaufferie de bâtiments publics. Les concentrations observées sont des concentrations de fond dans lesquelles on note une légère influence des sources d'émissions automobiles. Les concentrations observées en B(a)P sont très en deçà de la valeur cible préconisée par la directive fille (1 ng/m³ en moyenne annuelle).

- **une seconde visant le chauffage domestique au bois:** en collaboration avec ASCOPARG, nous avons réalisé une campagne de prélèvement fin novembre dans un village de l'Isère où le mode de chauffage domestique préférentiel est le bois. Cette étude n'a pas encore pu être exploitée, les échantillons sont en cours d'analyse.

3.5 ETUDE DES ARTEFACTS DUS A L'OZONE [31]

Suite aux différentes études présentées par la délégation Allemande au sein du groupe CEN 21, la prise en compte des artefacts de prélèvement des HAP dus à l'ozone semble incontournable. Une étude sur la réactivité des HAP avec l'ozone durant le prélèvement a été réalisée cette année.

Une autre partie des travaux a consisté à valider l'utilisation d'un dénudeur ozone destiné à éviter les artefacts de prélèvement par dégradation des HAP. L'excellente efficacité du dénudeur pour piéger l'ozone a pu être montrée en laboratoire.

Dans la deuxième partie de l'étude, réalisée sur le terrain (tests conduits à l'INERIS et sur site, en été près de Marseille) afin de comparer les résultats de mesure de préleveurs équipés ou pas d'un dénudeur, ont donné des résultats peu exploitables, sans qu'une raison particulière ait pu être déterminée (température excessive? fuite?). Les essais devront être repris.

3.6 ETUDE DE LA FAISABILITE ET LA PERTINENCE DE LA MESURE DES HAP DANS LES DEPOTS [31]

Du fait de la prise en compte tardive de la mesure des HAP dans les dépôts dans la IV^{ème} directive fille, cette étude n'a démarré qu'en 2004.

Une étude bibliographique a été réalisée sur la pertinence et la faisabilité du prélèvement de HAP dans les dépôts, mesure qui est prévue par la 4^{ème} Directive fille. Il en ressort qu'il y a une influence de la saison sur les concentrations mesurées: les concentrations d'hiver étant plus importantes que celles d'été. Il semblerait que les concentrations de HAP soient plus élevées dans les dépôts humides. La répartition entre dépôts secs et dépôts humides est dépendante des précipitations.

Une première campagne de prélèvement a eu lieu en collaboration avec ORAMIP sur le site EMEP de Peyrusse Veille. Les résultats suggèrent une bonne répétabilité et confirment l'importance des HAP légers dans les dépôts totaux.

3.7 PARTICIPATION AUX TRAVAUX DE NORMALISATION EUROPEENS [31]

Un groupe CEN de normalisation, relatif aux HAP dans l'air ambiant a été créé courant 2002 : CEN TC 264 WG 21 « Measurement method for B(a)P ».

En 2004 les essais d'intercomparaison sur le terrain ont commencé avec six pays participants, dont la France. Trois appareils différents ont été utilisés :

- ANDERSEN
- DA-80
- Spéciation.

Les trois appareils sont munis d'une tête PM 10 et le dernier peut être équipé d'un dénudeur, qui permet de piéger l'ozone en amont du filtre de prélèvement. Il s'agit du même dénudeur qui a été testé à l'INERIS (voir chapitre ci dessus).

Cette étude se poursuivra en 2005.

4. LES PESTICIDES [32]

Le groupe de travail « pesticides dans l'air ambiant » animé par l'ADEME et regroupant le LCSQA/INERIS et les AASQA a pour objectif premier la rédaction d'un document synthétique concernant la méthodologie de prélèvement. L'existence de ce document permettra d'harmoniser les pratiques de prélèvements au niveau des AASQA. Il constituera la base de deux documents prénormatifs (XPX 43-058-Prélèvement et XPX 43-059-Analyse), au sein d'un nouveau GT de la commission AFNOR X43D, mis en place en 2004.

Les travaux 2004 ont consisté à faire un bilan des connaissances méthodologiques en matière de prélèvement des pesticides dans l'air ambiant. Ce bilan a permis d'identifier les principales lacunes pour lesquelles des actions sont à programmer à court terme, et présente l'état des connaissances actuelles des différents paramètres qui interviennent dans la qualité des prélèvements hauts et bas débits :

- **les conditions de prélèvement** : les conditions de prélèvement préconisées pour le Digital DA80 se limitent à un débit de 15 à 30 m³/h associé respectivement à une durée de collecte de 48-72 h et 24 h. Pour le Partisol il est conseillé de ne pas dépasser 1 semaine.
- **l'équivalence des prélèvements bas et haut débits** : les préleveurs Digital DA80 et Partisol conduisent à des résultats similaires pour les pesticides les moins volatils.
- **la limite de validité de la méthode** : la méthode est adaptée pour les composés peu et non-volatils dans une gamme de concentration allant de la limite de détection des substances à une centaine de ng/m³. La répartition gaz/particule peut être faussée pendant le prélèvement, il convient donc de raisonner uniquement en concentration totale.
- **le conditionnement des supports** : il est admis que la durée de conservation des mousses conditionnées est de 30 jours maximum. De plus, il est recommandé de ne pas recycler les mousses afin de conserver la qualité des blancs et leur capacité initiale de piégeage.
- **le conditionnement de la verrerie** : la procédure de conditionnement de la verrerie se limite à une calcination (2h à 500 °C).
- **blancs de supports et blancs de terrain.**
- **les conditions de transport et de stockage des échantillons** : le transport des échantillons au froid (< 4 °C) dans les 24 h suivant le prélèvement est impératif si des composés volatils sont à rechercher dans les échantillons. Au delà de 24 h, il est recommandé de conserver les échantillons au congélateur.

- **la durée de conservation des échantillons en laboratoire** : les substances utilisées pour les dopages (liste INERIS) ne subissent pas de dégradation lorsqu'elles sont conservées même pour plusieurs mois au congélateur à – 20 °C dans la mousse ou dans l'extrait de dichlorométhane. Les écarts observés sont liés aux incertitudes analytiques.

On retiendra par ailleurs que le traitement analytique des échantillons a été traité indépendamment au travers d'essais comparatifs interlaboratoires (dopage de mousses PUF). Les écarts observés sont pour l'essentiel moins liés aux équipements analytiques qu'au savoir-faire des laboratoires en matière de méthode de purification et d'extraction. Ces aspects purement analytiques seront examinés dans le cadre de la partie 2 du projet de norme (NF X 43-059).

5. REFERENCES

- [27] « **Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant** », LCSQA/EMD 2004, étude n°6, décembre 2004. Antoine ROBACHE, Laurent ALLEMAN, Jean-Claude GALLOO.
- [28] « **Essai interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)** ». Rapport 1/4, LCSQA/INERIS 2004, - juin 2004, DRC-04-55268-n°408, Eva LEOZ-GARZIANDIA.
- [29] « **Programme pilote national de surveillance des HAP : rapport final** », Rapport 4/4, LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55268-n°79, Eva LEOZ-GARZIANDIA
- [30] « **Surveillance des HAP : Recommandations pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) préconisés par la 4^{ème} directive fille** ». rapport 3/4, LCSQA/INERIS – novembre 2004, DRC 04-55268-n°78, Eva LEOZ-GARZIANDIA
- [31] « **Surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)** ». rapport 2/4, LCSQA/INERIS– novembre 2004, DRC-04-55268-n°1001, Nathalie BOCQUET, Eva LEOZ-GARZIANDIA
- [32] « **Pesticides dans l'air ambiant : Bilan de la méthodologie de prélèvement** » - Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC 04-55269-AIRE-1012, Fabrice MARLIERE

*Harmonisation des stratégies de
surveillance*

**Etude des performances des instruments
de mesure**

Evaluation de nouvelles méthodologies

METROLOGIE

- ETUDE DES PERFORMANCES DES INSTRUMENTS DE MESURE -

1. INTRODUCTION

En parallèle aux travaux de développement de méthodes organisés par polluant, un programme d'appui est consacré aux techniques de surveillance automatique des polluants classiques, avec deux orientations principales.

La première s'intéresse aux **performances des instruments installés en réseaux**, avec d'une part des essais destinés à une meilleure maîtrise de la mesure (étude des interférences et des régimes transitoires), et d'autre part des travaux d'appui à l'exploitation, en particulier à partir du recensement et de l'analyse des pratiques d'utilisation (bilan de fonctionnement, contrôles métrologiques).

La seconde orientation concerne davantage une activité de **veille technologique** sur les nouveaux principes de mesure, essentiellement long trajet optique, avec le bilan des retours d'expériences DOAS et LIDAR.

2. EVALUATION DE L'INTERFERENCE DES PARTICULES SUR LA MESURE DE L'OZONE [33]

Certaines stations ont été confrontées à des pics d'ozone inexpliqués dans la mesure où ces événements étaient en décalage avec le contexte géographique ou saisonnier. Pour une part importante des cas recensés, ces phénomènes étaient associés à des concentrations élevées en particules. Une analyse, d'une part, du principe de mesure de l'ozone, et d'autre part, des propriétés des particules submicroniques, a fait apparaître la possibilité d'un phénomène d'interférence sur la mesure de l'ozone attribuable aux particules.

De ce fait, un banc de génération de particules submicroniques pour tester l'influence des particules sur la réponse d'analyseurs d'ozone a été mis au point : différents appareils ont ainsi pu être exposés. L'effet d'interférence a été quantifié, avec ou sans filtre de protection.

Les essais, réalisés sur 4 appareils de mesure de l'ozone, montrent très clairement qu'en l'absence de filtre à particules en entrée d'analyseur, nous sommes en présence d'un phénomène d'interférence significatif dès les plus bas niveaux de teneur en particules, et que des niveaux conséquents d'interférence peuvent être atteints lors de pic de pollution en particules.

En conclusion, ces essais confirment très clairement que l'utilisation d'un filtre à particules intègre et bien positionné est indispensable pour éviter tout risque d'interférence, qui peut conduire sinon, dans certaines situations, à un écart de mesure pouvant atteindre plusieurs micro grammes par mètre cube.

3. EVALUATION DE L'INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LA MESURE D'OZONE [34] [35] [36] [37] [38]

Les travaux d'évaluation des analyseurs d'ozone menés en 2003 selon les procédures définies dans le projet de norme européenne prEN 14625 « Qualité de l'Air Ambiant – Méthode de mesurage pour la détermination de l'ozone dans l'air par photométrie UV » ont mis en évidence l'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone, entraînant selon le modèle d'analyseur, une sous-estimation ou une surestimation de la concentration mesurée. Mais au cours des essais, l'INERIS et divers constructeurs ont fait le constat que le manque de précision dans la description du mode opératoire dans le projet de norme, pouvait conduire à différentes interprétations et mises en œuvre du test, et donc pouvait influencer sur la réponse de l'analyseur.

En conséquence, les résultats de l'essai relatif à l'influence de l'humidité réalisé en 2003 n'ont pas été validés et il a été proposé en 2004 de réaliser des essais complémentaires afin :

- de définir un protocole de test plus précis qu'il ne l'est dans le projet de norme européenne, qui soit représentatif des conditions d'utilisation « en routine » des analyseurs dans l'air ambiant lors des mesurages et lors des calibrages, et qui conduise à des résultats qui ne soient pas contestables ;
- de déterminer la sensibilité à l'humidité des 4 modèles d'analyseurs d'ozone qui avaient été évalués en 2003.

Le protocole de test de l'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone (applicable pour la mesure d'un autre composé), a été défini en collaboration avec le LNE et deux constructeurs d'analyseurs (ENVIRONNEMENT SA et SERES). Des essais réalisés à l'INERIS ont permis de valider ce protocole qui sera désormais appliqué pour l'évaluation des analyseurs.

Les essais réalisés sur les 4 modèles d'appareils qui avaient été évalués en 2003 ont confirmé que les analyseurs d'ozone par absorption UV peuvent être sensibles à l'humidité de l'air échantillonné, selon « l'état » de l'appareil :

- pour trois appareils équipés d'un scrubber avec de l'oxyde de manganèse, l'influence de l'humidité augmente avec le « vieillissement » du scrubber ;
- pour le quatrième appareil équipé d'un scrubber chauffé avec de la laine d'argent, c'est à la qualité du verre de la cellule de mesure qu'est liée la sensibilité de l'appareil.

Pour les analyseurs dont la sensibilité à l'humidité est liée à l'âge du scrubber, se pose la question de la fréquence avec laquelle le scrubber devrait être changé pour que les résultats des mesures restent conformes aux spécifications normatives en terme d'écart sur la réponse de l'analyseur, sachant que l'augmentation de sensibilité de l'analyseur n'est pas détectable au contrôle de calibrage si celui-ci est réalisé sur gaz sec, et pour limiter l'impact sur l'incertitude.

Un complément d'étude a donc été proposé en 2005 pour évaluer l'accroissement de la sensibilité des analyseurs d'ozone à l'humidité dans le temps.

Sur la base des résultats du test de sensibilité à l'humidité réalisé en 2004 et des valeurs des caractéristiques de performances évaluées en 2003, il a été établi pour chacun des 4 modèles d'analyseur d'ozone le budget d'incertitude au niveau du seuil d'alerte horaire, conformément à la procédure prévue dans le projet de norme pour l'approbation de type d'un analyseur.

4. REPONSE DES ANALYSEURS D'OXYDES D'AZOTE AUX REGIMES TRANSITOIRES [39]

Les analyseurs par chimiluminescence commercialisés actuellement, mono-chambre et mono-détecteur, effectuent des mesures cycliques et décalées dans le temps entre les NO_x et le NO. Ces décalages peuvent conduire à des calculs instantanés de la concentration en NO_2 aberrants voire négatifs.

Les constructeurs ont été amenés à mettre en place différentes techniques pour pallier cet artéfact, notamment pour les appareils devant être utilisés en site de proximité.

L'objectif de l'étude était de faire le point sur les écarts de réponse en NO_2 observés par certaines AASQA sur les valeurs instantanées, notamment lorsque les niveaux de concentrations varient très rapidement, et de recenser les solutions qui ont été apportées par les constructeurs pour répondre à ce problème.

Des exemples de mesures effectuées au même point par 3 analyseurs différents montrent des écarts importants entre les valeurs moyennes, pouvant conduire à un rapport de 3 pour les moyennes quarts horaires.

Pour pallier à ces écarts, les constructeurs d'analyseurs de NO_2 par chimiluminescence ont apporté différentes modifications à leurs appareils, plusieurs d'entre elles pouvant être utilisées pour un même modèle :

- diminution du volume du circuit fluidique, réduisant le temps du cycle de mesure et le risque de transformation du NO en NO_2 ,
- adaptation du temps d'intégration à l'amplitude et à la rapidité de la variation de concentration,
- ajout d'une boucle de retard sur le circuit fluidique de la voie de mesure NO_x , sous réserve du respect des prescriptions de la norme EN 14211,
- prise en compte des valeurs négatives, permettant de compenser sensiblement en moyenne, les surestimations.

Il est à noter que certaines solutions sont proposées en option, et non systématiquement choisies par les utilisateurs.

Aujourd'hui on constate encore des écarts entre analyseurs ; les efforts au niveau de la R et D des constructeurs se poursuivent.

5. HARMONISATION DES CONTROLES METROLOGIQUES [40]

Au cours de leur « vie », les analyseurs subissent un certain nombre de tests : contrôles mis en œuvre par le fabricant avant livraison de l'appareil, par le revendeur le cas échéant, évaluations de l'appareil par exemple dans le cadre de la certification de l'analyseur, et par l'utilisateur (c'est à dire par les réseaux de niveau 2 et de niveau 3).

L'étude a pour finalité de rendre compte des différentes pratiques d'intervention et de contrôle de l'ensemble des intervenants, de s'assurer de la cohérence des tests métrologiques effectués sur les analyseurs par les réseaux, et de proposer des voies d'optimisation de l'organisation de ces contrôles. L'organisation de la métrologie est d'autant plus nécessaire que les futures normes européennes élaborées par le CEN/TC 264/WG12 incitent à renforcer les contrôles métrologiques.

S'il est nécessaire de veiller à être en accord avec les normes en respectant ces exigences, il convient d'éviter les contrôles redondants ou inutiles qui n'apporteraient pas de plus value en terme de « bon » fonctionnement des analyseurs et de qualité de la mesure.

La réalisation de l'étude court sur 2 ans, avec en 2004, un récapitulatif des contrôles effectués lors de l'évaluation des appareils (évaluation « de type », mais aussi suivis de production chez les constructeurs), et une phase de collecte des données auprès des fabricants d'analyseurs de gaz d'une part, et des AASQA d'autre part (nature et fréquence des contrôles et des opérations de maintenance, moyens et ressources nécessaires, bilan).

En 2005, un travail d'analyse de l'ensemble des données et des comparaisons aux pratiques de pays voisins, permettront d'établir un bilan de ce qui est fait actuellement, de faire partager les retours d'expériences des différents réseaux et de proposer des voies d'optimisation de l'organisation de la métrologie en terme de qualité de la mesure et en terme de moyens à mettre en œuvre pour garantir le bon fonctionnement des appareils et la fiabilité des mesures, ces moyens devant avoir un niveau de qualité en rapport avec les exigences normatives et réglementaires mais devant aussi être supportables économiquement.

6. BILAN DE FONCTIONNEMENT DES APPAREILS DANS LES RESEAUX DE MESURE DE LA QUALITE DE L'AIR [41]

Suite à une remontée d'informations de la part des AASQA concernant des problèmes techniques récurrents sur leurs analyseurs automatiques, notamment en ce qui concerne les appareils de dernière génération, le LCSQA a effectué une enquête sur le comportement des analyseurs et du matériel d'étalonnage portable à la réception ou au cours de la première année d'utilisation. L'enquête auprès des AASQA a consisté en 2 documents envoyés sous format informatique, un premier document concernant l'état du parc reprenait l'état de l'AASQA début 2003 et le deuxième concernait le comportement des appareils. Le taux de réponse étant supérieur à 90 %, les avis et commentaires sont considérés comme représentatifs de l'opinion des AASQA sur le matériel qu'elles utilisent.

La proportion d'appareils dits « de dernière génération » est variable selon les polluants : 6,5 % du parc de SO₂, 19,3 % du parc de NO/NO_x, 14,1 % du parc de O₃, 20 % du parc de CO, 18,6 % du parc de PM automatiques, 24,2 % du parc de préleveurs de PM, 41,8 % du parc de BTX, 16 % du parc de HCTnm et 12 % du parc de dispositifs d'étalonnage portables.

Par rapport à la situation des AASQA il y a 10 ans, le niveau d'exigence des utilisateurs a augmenté.

Les analyseurs automatiques de polluants gazeux sont généralement considérés comme plus faciles d'utilisation et d'entretien, mais avec un sentiment de dégradation sur le plan de la fiabilité par rapport aux anciennes versions d'appareils et induisant des coûts de fonctionnement plus élevés. Ceci pose les problèmes de la durée de vie variable d'un appareil à l'autre en AASQA et de la constance de qualité de fabrication des constructeurs.

Un nombre conséquent de problèmes a été recensé, que ce soit à la réception d'un appareil neuf, à sa mise en service ou durant la première année de fonctionnement.

Des problèmes déjà mis en évidence il y a dix ans subsistent, comme la qualité variable des lampes UV des analyseurs de SO₂ ou des fours de conversion des analyseurs de NO_x, instabilité des générateurs internes des analyseurs d'ozone.

Le manque de qualité des composants électroniques est la cause principale des problèmes évoqués par les AASQA. Les appareils amenant le plus de commentaires sur ce point sont les analyseurs d'oxydes d'azote et de BTX.

Les analyseurs et préleveurs automatiques de particules sont considérés comme des appareils robustes et nettement plus fiables.

Concernant le matériel d'étalonnage portable, les commentaires des AASQA sont analogues à ceux effectués sur les analyseurs de gaz : qualité des composants électroniques, défaut de conception géré tant bien que mal par le concepteur, appareil nécessitant des conditions idéales pour fonctionner correctement.

S'agissant des relations clients/fournisseurs, elles peuvent être qualifiées de constructives dans la mesure où des améliorations techniques ont pu être apportées sur la base des échanges entre utilisateurs et concepteurs. Cependant, les délais d'intervention ou de livraison, ainsi que la qualité des pièces détachées nécessitent d'être améliorées.

Enfin, le besoin d'échanges d'informations techniques entre les AASQA, est fortement exprimé. Cet échange pourrait prendre des formes diverses : centralisation au niveau national pour communication à l'ensemble des membres du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air, organisation de rencontres régulières « constructeurs/utilisateurs », mise en place d'un forum de discussion sur site internet (du type « frequently asked Questions »), qui ferait l'objet d'une synthèse.

7. ETUDE DES INSTRUMENTS A LONG TRAJET OPTIQUE [42]

7.1 UTILISATION DES DOAS

Le LCSQA a effectué durant l'année 2004 plusieurs actions relatives aux instruments à long trajet optique DOAS :

- Essais d'utilisation de cellules scellées comme outils d'étalonnage multi-points sur site des instruments à long trajet optique de type DOAS. En effet, si l'étalonnage de l'ozone est actuellement opérationnel (calibrateur d'ozone en circulation dans les AASQA), ce dernier reste problématique pour les autres polluants car il repose sur l'utilisation de cylindres de gaz haute pression et haute teneur. Or, la certification de ces teneurs (environ 1 000 ppm) est délicate et leur utilisation peut s'avérer impossible sur certains sites, compte tenu des moyens d'accès disponibles (échelle, trappe) ou des contraintes de sécurité afférentes. Nous avons donc cherché à proposer une méthodologie d'étalonnage sur site qui tienne compte de ces contraintes. L'étude a été menée à bien avec le dioxyde de soufre (SO₂) et le monoxyde d'azote (NO) où le protocole d'étalonnage et sa comparaison avec les techniques actuellement utilisées ont fourni de bons résultats. En revanche, l'étalonnage pour les polluants BTX n'a pas pu être réalisé. De même, les premiers essais réalisés pour le polluant NO₂ ont fourni des résultats très peu concluants notamment compte tenu de la réactivité du NO₂ en présence d'un rayonnement lumineux qui rend délicate l'utilisation de ce gaz de manière statique.
- Assistance technique aux AASQA et plus particulièrement à COPARLY, AMPASEL, AIRMARAIX et AIRAQ pour évaluer les performances de leurs appareils, configurer leurs sites, valider les installations ou réaliser des étalonnages sur site. Cela a notamment permis de confirmer le rendu opérationnel du DOAS de AIRAQ installé à Arcachon, qui est configuré pour le suivi quotidien de l'indice ATMO dans cette ville.

8. UTILISATION DES LIDAR : VEILLE TECHNOLOGIQUE

L'exercice 2004 a été l'occasion de réaliser une synthèse complète sur le fonctionnement et l'utilisation des LIDAR construits par la société ELIGHT Laser System GmbH, suite à la demande de COPARLY et de l'ADEME, d'une note technique sur ce sujet. Ce document recense 44 études et intègre le retour d'expérience de 12 utilisateurs. Il a permis de mettre en évidence un lien étroit entre la technique utilisée et son degré d'opérationnalité en temps qu'outil de surveillance en continu.

Ainsi, les LIDAR 510M utilisant des laser Titane:Saphire souffrent de dysfonctionnements fréquents et nécessitent un personnel dédié. En revanche, les LIDAR UV11 et les PROFILER d'ozone utilisant des laser Nd :Yag de moyenne à forte puissance sont des outils plus opérationnels pour des campagnes de mesure. Néanmoins, si l'activité des mesures en routine s'est largement développée suite à l'apparition de ces nouveaux instruments, il s'agit d'une surveillance des phénomènes atmosphériques et non d'une surveillance réglementaire dans le cadre des missions des associations agréées de surveillance de la qualité de l'air.

Par ailleurs, l'activité de veille scientifique et technologique sur ce type d'instrument a permis de mettre en évidence l'arrivée sur le marché de nouveaux type de LIDAR à faible coût permettant de fournir en temps réel et en continu, un suivi de la dynamique de la couche limite et de la charge en aérosols présents (visibilité atmosphérique).

9. REFERENCES

- [33] « **Evaluation de l'interférence des particules sur la mesure de l'ozone** » - Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55262-AIRE n°1080, Olivier LE BIHAN, Yves GODET.
- [34] « **Test d'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone** » - Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55263-AIRE n°990, Cécile RAVENTOS, J. POULLEAU
- [35] « **Evaluation d'un analyseur d'ozone par absorption UV - Influence de l'humidité de l'échantillon - Budget d'incertitudes - Appareil Environnement SA – O3 42M** » Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55263-AIRE n°996, Cécile RAVENTOS
- [36] « **Evaluation d'un analyseur d'ozone par absorption UV - Influence de l'humidité de l'échantillon - Budget d'incertitudes - Appareil MEGATEC / TEI 49C** », Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55263-AIRE N°1035, Cécile RAVENTOS
- [37] « **Evaluation d'un analyseur d'ozone par absorption UV - Influence de l'humidité de l'échantillon - Budget d'incertitudes - Appareil Environnement SA – O3 42M** » - rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004 - DRC-04-55263-AIRE N°1036, Cécile RAVENTOS
- [38] « **Evaluation d'un analyseur d'ozone par absorption UV - Influence de l'humidité de l'échantillon - Budget d'incertitudes - Appareil SERES – modèle OZ 2000G** », rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55263-AIRE N°1037, Cécile RAVENTOS

- [39] « **Réponse des analyseurs d'oxydes d'azote au régime transitoire** » - Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-AIRE-04-55263, n°0908, Yves GODET
- [40] « **Harmonisation des contrôles métrologiques** » - Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-AIRE-04-55263-AIRE n°1074, Cécile RAVENTOS, Yves GODET, Jean POULLEAU
- [41] « **Bilan de fonctionnement des appareils dans les réseaux de mesure de la qualité de l'air** », LCSQA/EMD 2004, étude n°12, décembre 2004, François MATHE.
- [42] « **Évaluation des instruments à long trajet optique LIDAR et DOAS** », rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-AIRE-04-57271-AIRE-1018, Emeric FREJAFON

INFORMATIQUE

*Appui technique en informatique et en
instrumentation*

TRAVAUX D'INFORMATIQUE ET D'INSTRUMENTATION

1. INTRODUCTION

Les travaux d'informatique au sein du LCSQA concernent la chaîne d'acquisition et de transmission des données sur la qualité de l'air.

Cette activité porte principalement sur :

- les dispositifs de communication implantés sur les analyseurs, capteurs, et matériels de calibrage équipés de liaisons analogiques ou numériques,
- le fonctionnement des stations d'acquisition de données,
- la communication entre les stations et les postes centraux.

Elle met en jeu la réalisation de tests, des recettes de logiciels, l'utilisation de bancs de tests sur les stations d'acquisition de données.

Cette activité a pour objectif :

- de répondre aux besoins des associations agréées de surveillance de la qualité de l'air en terme de chaîne d'acquisition et de transmission de données,
- de répondre aux besoins du Ministère et de l'ADEME en adaptant les outils utilisés dans les réseaux aux nouvelles technologies,
- de suivre les travaux réalisés par les constructeurs de matériels informatiques.

2. TRAVAUX D'ASSISTANCE AUX DIFFERENTS ACTEURS [43]

En 2004, le LCSQA a traité 16 demandes d'appui technique ponctuel provenant des AASQA. Il s'agissait de dysfonctionnements rencontrés en réseaux, ou de demandes d'informations sur la configuration et l'utilisation de matériel.

De plus, Air Normand a contacté le LCSQA pour savoir si les paramétrages de l'interface entre les anémomètres Gill Windmaster et Gill 3D4 et une station d'acquisition pourraient être réalisés. Ce paramétrage, qui permet à une station d'acquérir les données provenant des anémomètres Gill en utilisant le protocole numérique Qualité de l'Air, a été réalisé en plusieurs phases durant le dernier trimestre 2004.

Le LCSQA a poursuivi sa démarche de « Sensibilisation au langage de commande version 3.1 ». En effet, afin d'aider les AASQA à mieux appréhender les nouvelles fonctionnalités de cette version du langage de commande, une présentation de ces spécifications sous la forme d'un guide au format HTML a été réalisé. Cet outil a été diffusé à l'ensemble des AASQA en mars 2004.

Le mode transparent est un moyen de rendre transparente une station d'acquisition afin de dialoguer directement, depuis un système distant, avec un matériel numérique, qui peut être soit un analyseur, soit un calibre connecté par une liaison numérique. Cette nouvelle fonctionnalité correspond à une des évolutions du langage de commande en version 3.1. Le LCSQA a réalisé un logiciel capable de se connecter sur une station d'acquisition (à distance ou en direct) et de passer cette station en mode transparent afin de pouvoir dialoguer (en utilisant un autre logiciel, par exemple le logiciel ProtoSE pour dialoguer au protocole Qualité de l'air ou un logiciel de maintenance fourni par les constructeurs d'analyseurs) avec un analyseur connecté à cette station. Ce logiciel sera transmis durant le premier semestre 2005 aux AASQA et aux constructeurs de stations d'acquisition pour validation.

3. SUIVI DES CONSTRUCTEURS [43]

3.1 SUIVI DES DEVELOPPEMENTS DU LANGAGE DE COMMANDE V 3.1

Une première recette concernant la réalisation et la mise en place des spécifications techniques du LCV 3.1 avait été effectuée dans les locaux de la société Cegelec durant l'année 2003. Cette recette avait relevé en particulier que la gestion des données primaires et des données de calibrage par le poste central Pol'Air n'était pas encore réalisée. Une seconde recette a donc été mise en place le 08 septembre 2004 à laquelle le LCSQA et l'ADEME ont participé. Cette recette a permis de valider l'intégration et la gestion des données primaires et de calibrage par le poste central Pol'Air.

3.2 UTILISATION DU PROTOCOLE IP

Afin de finaliser les travaux réalisés par la société Cegelec dans le cadre de l'étude R&D lancée par l'ADEME concernant la possibilité d'utiliser le protocole IP pour échanger les données entre un poste central et une station d'acquisition, une journée de recette a été organisée par la société Cegelec le 08 septembre 2004. L'ADEME et le LCSQA ont pu ainsi observer les résultats obtenus durant cette étude. Ces résultats ont montré la faisabilité d'un tel dialogue en utilisant les protocoles IP et HTTP. La prochaine étape de la mise en place et de l'utilisation du protocole IP sera l'harmonisation technique, par le LCSQA et l'ADEME, des deux solutions réalisées par les constructeurs Cegelec et Iseo.

4. TRAVAUX DE TESTS [43]

4.1 TESTS CONCERNANT LE LANGAGE DE COMMANDE V 3.1

L'un des rôles du LCSQA est de gérer les spécifications techniques, et leurs évolutions, des matériels d'acquisition de données utilisés par les AASQA et de garantir le maintien de la compatibilité des différents systèmes informatiques présents dans les AASQA.

Durant l'année 2004, les travaux de tests ont principalement été consacrés à finaliser les recettes de l'implémentation du langage de commande de version 3.1 sur les différentes stations d'acquisition utilisées par les AASQA.

Les résultats de ces travaux de tests concernant le LCV 3.1 peuvent être présentés ainsi :

- Validation de la station FDE avec 3 réserves de détail.
- Validation de la station Argopol avec 3 réserves de détail.
- Dans l'ensemble, validation des tests complémentaires mis en place pour valider les communications entre les différents postes centraux et stations d'acquisition.

4.2 EVALUATION DU LOGICIEL RENOVAIR

La société FDE a développé un logiciel nommé "Renovair" pour permettre le téléchargement d'une nouvelle application sur une ou plusieurs stations d'acquisition FDE. Ce logiciel a été transmis au LCSQA pour réaliser une évaluation des fonctionnalités.

Le téléchargement d'une application vers une station d'acquisition en liaison directe s'est déroulé correctement, celui via un modem n'a pas pu être réalisé. Ce dernier point sera de nouveau à valider en 2005.

5. REFERENCES

- [43] « **Travaux d'instrumentation pour les réseaux de mesure de la qualité de l'air** ». rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55273-2IEN-04.0091, Olivier SAINT-JEAN.

MODELISATION

Cartographie et Prévision

MODELISATION CARTOGRAPHIE ET PREVISION

1. INTRODUCTION

En 2004, les travaux du LCSQA se sont concentrés sur quatre points principaux apparaissant comme des préoccupations importantes des AASQA :

- la cartographie et la représentation spatiale des concentrations,
- l'évaluation d'indicateurs réglementaires tels que les moyennes annuelles ou le nombre de dépassements à partir de données de campagnes de mesure,
- la modélisation des particules et aérosols,
- la modélisation de la pollution à l'échelle de la rue.

2. TRAVAUX RELATIFS A LA CARTOGRAPHIE DES CONCENTRATIONS D'OZONE ET DE DIOXYDE D'AZOTE [44] [45]

Les travaux effectués ont porté sur deux approches possibles : la mise en œuvre de méthodes d'interpolation de mesures fixes, ou issues de campagnes d'une part, et l'utilisation de modèles déterministes d'autre part.

2.1 CARTOGRAPHIE DES CONCENTRATIONS EN NO₂ A PARTIR DES MESURES EN STATIONS FIXES [44]

L'idée est de développer une méthode permettant d'élaborer des cartographies hebdomadaires ou journalières de dioxyde d'azote, avec un nombre éventuellement restreint de stations fixes, mais en tirant partie des informations issues de campagnes de mesure par échantillonneurs passifs. La difficulté est double :

- établir et caractériser la corrélation entre mesures fixes et mesures obtenues par échantillonnage passif afin d'identifier de nouvelles stations, virtuelles, qui permettraient la reconstitution de cartes par interpolation ;
- établir la représentativité de cette corrélation sur de courts pas de temps (7 jours à 24h) à partir des informations disponibles sur 14 jours.

Les résultats obtenus à l'aide de jeux de données disponibles sur la conurbation Lille-Roubaix-Tourcoing-Villeneuve d'Ascq depuis 1998, montrent que :

- plus de la moitié des sites utilisés pour l'échantillonnage passif présentent des valeurs corrélées à celles de stations automatiques. Leur nombre est suffisant pour qu'une carte estimative des teneurs en NO₂ soit réalisée par interpolation.

- Seules deux stations automatiques suffisent pour permettre la couverture d'une large zone, à condition de choisir des stations de typologie distincte : l'une urbaine, l'autre périurbaine.
- Peu de sites corrélés ont été trouvés dans des centres villes à proximité des axes routiers et des industries émettrices. Les cartes établies à partir des sites corrélés sont donc, dans l'état actuel d'avancement de la méthode, des cartes de pollution de fond ;
- Toutes les corrélations établies pour un pas de temps de 14 jours existent pour des pas de temps plus courts de 7 jours ou 24 h.
- Les paramètres des corrélations subissent des variations limitées en fonction du pas de temps.

Ainsi, l'étude démontre la pertinence de la méthode pour la cartographie des pollutions de fond et sa faisabilité, même avec un nombre de sites fixes limité. On peut estimer, dans 90 % des cas, les concentrations moyennes journalières en un site à partir de la régression établie pour des valeurs bi-hebdomadaires entre ce site et une station automatique, avec une précision suffisante au regard de la directive 1999/30/CE.

Un classeur Excel de calcul automatique des régressions linéaires entre stations, à partir de données journalières sur plusieurs années, est disponible auprès du LCSQA/EMD pour permettre aux AASQA qui le souhaitent d'appliquer la méthode à leurs propres données.

2.2 CARTOGRAPHIES D'OZONE ET DE DIOXYDE D'AZOTE A PARTIR DE PREV'AIR [45]

L'élaboration de cartographies d'ozone et de dioxyde d'azote, en couplant résultats issus de modèles déterministes (CHIMERE en l'occurrence) et mesures fait partie des attendus du système PREV'AIR.

Pour l'ozone, la méthode appliquée de manière opérationnelle repose sur la correction des simulations à l'aide du **krigeage des innovations**. Fondée sur la technique géostatistique du krigage, elle consiste à ajouter au modèle une combinaison linéaire des erreurs calculées aux stations de mesure (*i.e.* des différences entre les concentrations observées et modélisées). (des erreurs). Après une consultation des AASQA, qui a débouché sur le choix de stations de mesure pertinentes pour la cartographie, une analyse de sensibilité a été réalisée. Une série de tests a permis d'évaluer l'influence :

- des principaux paramètres du krigage (paramètres du variogramme) ;
- de l'utilisation de variables secondaires en dérive externe ;
- du mode de correction du modèle (krigeage des innovations / krigage des observations avec CHIMERE en dérive).

Plusieurs indicateurs statistiques, calculés dans l'espace et/ou le temps sur la France, par zone géographique (par AASQA) et par station de mesure aident à départager les méthodes.

Une analyse de sensibilité sur les paramètres de ce type de technique (variogramme, variable secondaire, mode de correction) a été menée afin d'évaluer la méthode implantée et éventuellement de l'améliorer. Les résultats montrent la pertinence de la méthode implantée dans PREV'AIR actuellement, en particulier en zones rurale et périurbaine, tout en soulignant l'efficacité, légèrement supérieure en zone urbaine, d'une méthode basée sur le krigage des observations, avec l'altitude en dérive externe.

Pour la **cartographie de dioxyde d'azote**, une étude de faisabilité a été menée. Le caractère "local" des concentrations de dioxyde d'azote rend impossible une simple transposition à ce polluant des méthodes d'adaptation statistique développées pour la cartographie de l'ozone.

C'est pourquoi une série de tests a été menée sur les données de l'année 2003 afin d'évaluer, par comparaison aux observations disponibles, l'influence sur la bonne représentation des concentrations moyennes journalières de dioxyde d'azote :

- des principaux paramètres du krigeage (paramètres du variogramme) ;
- de l'utilisation de variables secondaires en dérive externe (émissions de NOx ou le taux d'urbanisation) ;
- du mode de correction du modèle (krigeage des innovations / krigeage des observations avec le modèle CHIMERE en dérive).

Le krigeage, essentiellement construit à partir de données urbaines ou périurbaines, a pour effet de détériorer les performances du modèle aux stations rurales. Ce point relativise les améliorations obtenues, en contrepartie, dans les zones urbaines. Le choix d'une stratégie définitive demande encore des investigations, et passe par une plus grande densité des mesures en milieu rural, pourquoi pas accessibles, à l'aide de stations « virtuelles » ?

3. CALCULS DE MOYENNES ANNUELLES ET DE NOMBRE DE DEPASSEMENTS A L'AIDE DE CAMPAGNES DE MESURE [46] [47] [48]

Une méthode permettant de reconstituer les indicateurs réglementaires (moyennes annuelles, nombre de dépassements de seuils) à l'aide de moyens mobiles est développée par le LCSQA [46]. Elle repose sur la classification, pour un site donné, des concentrations en strates, définies en combinant paramètres météorologiques et temporels et mesures. Elle a été éprouvée en 2004 sur des jeux de données pour Strasbourg, d'autres villes (Lille, Marseille, Toulon et Toulouse) ayant été testées au cours d'études précédentes.

Les résultats obtenus sont de deux types différents :

- La pré-étude des sites permet de mieux connaître l'influence de paramètres météorologiques sur les données de pollution atmosphérique et des éléments pouvant aider à l'optimisation des stratégies de mesure et à l'élaboration des PSQA.
- La méthode de stratification permet, en disposant d'au moins 4 et 12 semaines de mesures pour le traitement de situations de fond, et de proximité (SO₂ et NO₂) respectivement, d'obtenir des estimations sur les données intégrées sur une année, dans les limites de l'incertitude choisie (ici 10 %) et/ou requise par les textes réglementaires (de 15 à 25 % selon les polluants). Les annexes du rapport d'étude, ainsi que le classeur Excel de calcul automatique disponible auprès du LCSQA-EMD permettront aux AASQA qui le souhaitent d'appliquer la méthode décrite à leurs propres données.

Les possibilités offertes par les méthodes de géostatistiques pour reconstruire à partir de jeux de données limités en fréquence et durée, des moyennes annuelles et des probabilités sur les dépassements de seuil, ont également été évaluées.

Sur le premier type d'application (moyennes annuelles, [47]), un bilan préalable des méthodes utilisées par les AASQA, et d'une approche mise au point par le Centre de Géostatistique de l'Ecole des Mines de Paris a été mené. Cette dernière méthode, dite de « cokrigage temporel » a été testée par le LCSQA pour cartographier les concentrations annuelles de dioxyde d'azote à l'échelle d'une agglomération : elle permet de bâtir des moyennes annuelles à partir de données saisonnières, tout en tenant compte des éventuelles corrélations entre les saisons.

Cette démarche paraît pertinente et donne des résultats satisfaisants à condition que les mesures réalisées par les échantillonneurs passifs soient suffisamment représentatives des phénomènes visés.

La reconstitution de cartes de probabilité de dépassement de seuil est possible grâce à la mise en œuvre de méthodes de géostatistique non linéaires [48]. Dans un calcul de probabilité de dépassement de seuil, le support temporel des données (horaire, journalier, hebdomadaire...) doit s'accorder avec l'expression du seuil (concentration annuelle, centile sur les valeurs horaires...). Compte tenu des données le plus souvent disponibles dans les études de cartographie (concentrations moyennes issues de tubes à échantillonnage passif), le travail a été principalement axé sur l'évaluation de la probabilité de dépassement d'un seuil annuel. Plusieurs méthodes susceptibles de répondre à ces objectifs ont été passées en revue : espérance conditionnelle, une variante de cette dernière appelée « conditionnement uniforme », simulations conditionnelles par bandes tournantes.

Ces méthodes ont été appliquées à un jeu de données de dioxyde d'azote fourni par l'association l'Air de l'Ain et des Pays de Savoie. La description de la mise en œuvre de ces méthodes avec le logiciel de géostatistique ISATIS (géovariances), dont sont équipées de nombreuses AASQA, a été privilégiée.

Lorsque le seuil s'exprime en une unité de temps plus petite telle que l'heure ou le jour, les données requises sont les données continues des stations fixes. Dans ce cas il convient de cartographier les percentiles afin de les comparer à ce seuil. Des principes méthodologiques relatifs à cette procédure plus complexe ont également été détaillés.

Cette étude montre les possibilités offertes par la géostatistique pour aider les AASQA dans l'évaluation des probabilités de dépassement de seuils et le calcul de percentiles.

Parmi les méthodes de la géostatistique non-linéaire, l'espérance conditionnelle et le conditionnement uniforme sont rapides à mettre en œuvre. De plus, ces méthodes permettent d'introduire des variables auxiliaires grâce au cokrigage ou à la dérive externe (il est donc possible de prendre en compte une composante non stationnaire).

Plusieurs aspects méritent encore d'être approfondis comme l'automatisation du calcul du variogramme journalier (ou horaire) et le nombre de stations fixes nécessaire pour obtenir des résultats acceptables. D'autre part, les méthodes exposées dans cette étude sont fondées sur l'hypothèse d'une distribution multigaussienne des concentrations, difficile à vérifier en pratique. Le rejet de cette hypothèse exigerait de recourir à d'autres types de modèles.

4. MODELISATION DES AEROSOLS [49]

Le modèle d'aérosols développé par l'INERIS et implanté dans CHIMERE et PREV'AIR a été évalué par rapport aux données disponibles à l'issue de campagnes de mesures effectuées sur la région parisienne en 2003. Les comparaisons concernent les PM10 et les aérosols secondaires inorganiques. Les résultats montrent le bon comportement du modèle excepté pour les sulfates, problème essentiellement lié aux difficultés de modélisation de la chimie aqueuse.

L'analyse d'épisodes de pollution particulaire et de l'impact du transport transfrontière a également été menée offrant un nouvel éclairage, utile pour la prévision de tels épisodes. Trois épisodes de pollution particulaire en Ile-de-France durant l'hiver 2003 sont présentés et analysés dans le rapport.

Durant les deux premiers épisodes, aboutissant respectivement à de fortes concentrations les 21 Février et 21 Mars (figure 2), un anticyclone centré sur le Mer du Nord ou la Scandinavie dirige un flux d'air froid venant d'Europe Centrale. Durant le troisième épisode du 24 au 29 Mars, la situation est particulièrement stable sur le Nord de la France avec un flux de Sud en altitude à l'avant d'un système dépressionnaire sur l'Atlantique.

Ce travail a fait l'objet d'une publication soumise dans *Atmospheric Environment*, il fait suite au rapport 2003 (référéncé DRC-Bbe-03-45600-135) qui détaillait en partie les évènements de pollution particulaire observés.

5. MODELISATION DE LA POLLUTION A L'ECHELLE DE LA RUE [50]

Un bilan sur les conditions d'application des modèles dits « de rue » dédiés à la simulation de la pollution de proximité est proposé par le LCSQA. Il décrit les approches, souvent très simples, qu'il est possible de mettre en œuvre et les limites auxquelles elles se heurtent.

L'étude proposée s'articule autour de trois thèmes :

- *La caractérisation du problème physique* relatif à la dispersion d'un panache de polluant dans une rue bordée de bâtiments et l'identification des paramètres clefs qui contribuent à définir les niveaux de pollution dans les rues et conditionnent l'apparition éventuelle de « points chauds ».
- *Les modèles de rue*, disponibles actuellement sont recensés et analysés. De plus, à partir des nombreuses expériences menées dans le cadre européen, un bilan des performances attendues des modèles de rues est dressé.
- *Des exemples d'application des modèles de rue à des fins réglementaires* en Europe sont examinés.

Les polluants pour lesquels sont appliqués les modèles de rue sont ceux généralement considérés comme caractéristiques des émissions des véhicules routiers : oxydes d'azote, monoxyde de carbone, benzène et particules primaires. Les polluants photochimiques tels que l'ozone ou les aérosols secondaires, ne sont pas traités par ces méthodes, qui ne comportent généralement pas de module de traitement de la chimie.

Les indicateurs analysés sont définis par la réglementation : moyenne annuelle, moyenne journalière et percentiles pour les oxydes d'azotes.

Cette étude nous a amenés à établir un certain nombre de recommandations en terme d'usage et d'interprétation des résultats fournis par ces modèles : la localisation des points chauds, l'analyse, en relatif, de l'effet de telle ou telle politique de réduction des émissions du trafic sont des applications raisonnables de ces modèles. La plus grande prudence est requise lorsque l'on s'intéresse aux valeurs quantitatives fournies par les modèles, notamment pour des calculs d'exposition.

6. APPORT DE LA MODELISATION POUR L'OPTIMISATION DU RESEAU [51]

A courte échéance, le parc d'analyseurs français devra être renouvelé. Se pose alors la question du nombre et de l'emplacement des analyseurs à remplacer ou à ajouter en fonction de l'expérience acquise ces dernières années et des impératifs réglementaires nationaux et européens en terme de surveillance. La modélisation est désormais considérée comme un outil complémentaire de la mesure pour la mise en œuvre de la stratégie de surveillance.

Ainsi la stratégie de développement et d'implantation du futur réseau de stations fixes doit tenir compte de ces techniques complémentaires. Réciproquement il est logique d'imaginer que la stratégie de mesure soit également définie pour répondre à certaines attentes des modélisateurs, notamment en terme de validation des codes numériques. Par exemple, pour des polluants tels que les particules et aérosols la carence actuelle des observations adaptées à l'évaluation des modèles est reconnue.

L'objet de ce programme est d'élaborer des recommandations en terme d'usage de la modélisation dans la définition d'une stratégie de mesure de la qualité de l'air. Le cas de l'ozone et des particules a plus particulièrement été examiné en 2004. L'étude se poursuit en 2005, avec notamment le cas des autres polluants réglementés.

La méthode de travail adoptée aboutit à une analyse en 4 temps :

- Examen de l'existant, au niveau national et au niveau local : retour d'expérience sur les résultats issus de la modélisation, analyse de la représentativité des stations de mesures par rapport aux modèles, des incertitudes.
- Recensement de stratégies possibles en terme de renouvellement du parc des analyseurs et d'incorporation des sorties de modèles (dans le but de répondre aux impératifs réglementaires),
- Analyse économique des coûts relatifs à la mise en œuvre de ces stratégies (en collaboration avec l'ADEME),
- Recherche d'une stratégie permettant de mixer efficacement mesures et modélisation.

Pour l'ozone, il est clair que le système PREV'AIR, élaborant des cartographies nationales d'ozone, avec une fiabilité reconnue, associé à des plates-formes régionales permettant une analyse à plus petite échelle des phénomènes, constitue une avancée importante en terme de surveillance. Certaines zones géographiques, dans lesquelles les modèles se comportent correctement, peuvent ainsi voir leur réseau de stations fixes allégé. Cela ne dispense cependant pas, de maintenir l'organisation de campagnes de mesures afin de s'assurer du bon comportement des modèles.

Pour les particules, le problème n'est pas aussi simple, puisque le réseau de stations fixes mesurant ces polluants est dense en milieu urbain, mais très dispersé en zone rurale. C'est un facteur limitant pour l'évaluation des modèles de chimie-transport des particules, appliqué à grande échelle¹. Considérant également que ces outils numériques, très récents, n'ont pas encore atteint un degré de maturité suffisant pour un usage opérationnel, on peut raisonnablement envisager la nécessité d'étendre, ou a minima de redéployer le réseau de stations fixes de mesures des particules. Cela afin d'améliorer les connaissances sur ces polluants, mais également pour disposer d'une base de données de validation pour les modèles.

Des considérations liées au coût prévisible des différentes stratégies de surveillance sont également examinées dans cette étude.

7. ASSISTANCE AUX AASQA [52] [53] [54]

7.1 METHODES DE MODELISATION DETERMINISTE

L'INERIS n'a été que très peu sollicité sur ce thème, qui fait l'objet de développements très ponctuels au sein des AASQA. Les actions d'assistance réalisées se sont focalisées sur le suivi du programme POVA pour AIR APS (présidence du Comité de Suivi Scientifique) et sur des actions de conseil ponctuelles relatives aux conditions d'usage de modèles, modèles adaptés au traitement de la pollution de proximité en particulier.

7.2 MODELISATION STATISTIQUE [53]

L'INERIS a continué le suivi du projet AASQARIUM. Ce projet, mené par l'IRISA de l'INSA de Rennes, avec la participation de l'association ECRIN, de l'INERIS, de l'ADEME et d'AASQA volontaires, a été finalisé en novembre 2004. Le logiciel AASQARIUM, évalué au cours des étés 2003 et 2004 à AIR COM et AIR Breizh, est totalement opérationnel. Librement téléchargeable, il permet à toute AASQA qui le souhaite de mettre en œuvre des modèles statistiques de prévision d'ozone, également accessibles sur Internet. L'élaboration de modèles pour le dioxyde d'azote et les particules compte parmi les développements envisagés. Une description plus détaillée de ces travaux fit l'objet d'un rapport spécifique.

7.3 METHODES D'INTERPOLATION ET DE GEOSTATISTIQUE [54]

Le travail de l'INERIS sur ce thème a consisté à :

- valoriser les méthodologies de cartographie développées par le Centre de Géostatistique de l'Ecole des Mines de Paris en partenariat avec l'INERIS (2002-2003), AIR Languedoc-Roussillon (2002-2003) et l'ASPA (2002-2004).
- aider les AASQA dans la mise en œuvre des techniques géostatistiques.
- assister les AASQA dans l'exploitation des données de PREV'AIR et la réalisation de cartographies d'ozone (adaptation statistique des sorties de Chimère). L'INERIS a été contacté sur ce sujet par l'ASPA et ATMO Poitou-Charentes.

¹ La résolution du modèle CHIMERE pour la simulation des particules dans PREV'AIR est de 50km*50km

- évaluer les possibilités et les limites du logiciel commercial Geostatistical Analyst (ESRI). S'il possède des fonctionnalités intéressantes, ce logiciel offre une gamme de méthodes plus restreinte qu'Isatis (Géovariances). Son usage est plutôt réservé à la cartographie automatique dans des situations classiques pour lesquelles un modèle simple est approprié. [4]

8. REFERENCES

- [44] « **Cartographie des concentrations en dioxyde d'azote à partir des mesures en stations fixes** », rapport LCSQA/EMD, décembre 2004, Esperanza PERDRIX, André WROBLEWSKI, Benoît FOURCHE, Hervé PLAISANCE.
- [45] « **Application de modèles grande échelle à la problématique régionale : cartographie de l'ozone et du dioxyde d'azote** », rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55276-n°155, Cécile HONORE, Laure MALHERBE.
- [46] « **Influence des paramètres météorologiques sur la stratégie de mesure à l'aide de moyens mobiles** », rapport LCSQA/EMD, décembre 2004, Jean-Luc HOUDRET.
- [47] « **Géostatistiques et prise en compte de l'aspect temporel** », rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55277-2IEN-MECO-04.0093, Laure MALHERBE, Giovanni CARDENAS.
- [48] « **Géostatistique et estimation de probabilités de dépassement de seuil** ». Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55278-2IEN-04.0094, Giovanni CARDENAS.
- [49] « **Modélisation de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain** », rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55264-n°153, Bertrand BESSAGNET.
- [50] « **Evaluation et contraintes d'application des modèles de rue** », rapport LCSQA/INERIS », novembre 2004, DRC-04-55280-n°10, Laurence ROUIL.
- [51] « **Contribution de la modélisation à l'optimisation du réseau de stations fixes – cas de l'Ozone et des PM** », rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55279, Laurence ROUIL.
- [52] « **Assistance à l'utilisation des outils de modélisation** », rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55275- n°151, Laure MALHERBE.
- [53] « **Prévision statistique locale à court terme : le logiciel ASSQARIUM** », rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55275-n°143, Laure MALHERBE.
- [54] « **Utilisation du module « Geostatistical analyst » d'ARCVIEW dans le cadre de la qualité de l'Air** », rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55278-2IEN-0095- Giovanni CARDENAS

Missions diverses du LCSQA

MISSIONS DIVERSES DU LCSQA

1. INTRODUCTION

Depuis sa création, le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air assure ses missions d'appui technique au dispositif national de surveillance par la réalisation d'études spécifiques tant expérimentales que théoriques, définies annuellement.

En parallèle à ces études spécifiques, des actions à caractère général ou particulier, mais relativement ponctuelles dans le temps, doivent être menées de façon permanente.

Il s'agit, par exemple:

- d'apporter des réponses ponctuelles aux demandes d'assistance de la part des réseaux, sur des sujets qui ne font pas l'objet d'études spécifiques,
- d'assurer des transferts de compétences sur des sujets ciblés,
- de rédiger des notes de synthèses,
- de réaliser des actions ponctuelles d'expertise,
- de mener des travaux de veille scientifique ou technologique...

Dans ce contexte, ce programme plus général regroupe l'ensemble des actions qui ne concernent pas les sujets traités dans les études spécifiques, d'assistance, de soutien technique et scientifique aux AASQA, et **de valorisation des travaux**, ainsi que **l'activité d'expertise et de représentation au sein des instances de normalisation française et européenne** et dans les groupes de travail constitués en vue de l'élaboration et la mise en œuvre des Directives européennes.

2. REDACTION DE SYNTHESES [55] [56]

L'objectif de ces notes de synthèse est de mettre à disposition des AASQA des résultats de travaux existants (Etat de l'art, veille scientifique ou travaux de l'INERIS menés en dehors du LCSQA) sur des thèmes d'intérêt pour le dispositif de surveillance.

2.1 SYNTHESE CONCERNANT LA SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR INTERIEUR [55]

A l'heure où en France, la problématique de la qualité de l'air intérieur suscite de plus en plus d'intérêt et où la première campagne nationale de l'Observatoire français de la Qualité de l'Air Intérieur a atteint la mi-parcours de son objectif de 700 logements enquêtés, il est apparu intéressant :

- de rassembler dans un même document un inventaire des travaux français de recherche et d'évaluation, et un bilan des actions de gestion menées simultanément par les pouvoirs publics ;
- de suivre parallèlement les travaux rapportés dans la littérature scientifique internationale, aussi bien en terme de recherche, que d'évaluation et de gestion, et d'en extraire les éléments nouveaux.

C'est l'objectif de la synthèse réalisée qui reprend les principaux travaux de l'année 2004, sans prétendre à l'exhaustivité. La qualité de l'air intérieur occupe une place croissante dans la recherche, dans l'opinion publique (sensibilisation alimentée par les campagnes très médiatisées de l'UFC) et dans la prise en compte par les politiques publiques (Plan National Santé Environnement). Les éléments jugés marquants ou intéressants pour les acteurs du domaine sont ainsi compilés.

Dans la mesure où les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air sont plus particulièrement susceptibles d'être sollicitées pour des mesures de qualité d'air intérieur des **espaces publics**, un travail a été engagé dans le cadre du présent programme pour faire un état des lieux des pratiques dans les autres pays, identifier les spécificités de la problématique et réfléchir à l'élaboration de stratégie d'échantillonnage dans ces milieux permettant d'être représentatif des expositions des populations.

2.2 LA MISE EN ŒUVRE AU NIVEAU EUROPEEN DE STATIONS DE SURVEILLANCE « MULTI-INSTRUMENTEES » [56]

Nous assistons depuis quelques années à l'augmentation du nombre de polluants à prendre en compte, qu'il s'agisse de surveillance réglementaire, ou de prospective. Toutefois, leur extension à l'ensemble des sites n'est pas forcément recherchée, d'une part pour des raisons budgétaires (complexité et coût de certaines méthodes), et d'autre part, en terme de pertinence vis à vis des besoins. Cette problématique est à l'origine d'une réflexion au niveau américain (US EPA) et européen (ex. GT particules de CAFE). Selon une recommandation récemment introduite dans le « position paper on particulate matter », la réponse à cette question pourrait prendre la forme de « sites multi-instrumentés » (ou « super-stations »), « visant à permettre des analyses de tendances d'évolution, l'attribution de sources, la validation de modèles, l'amélioration des connaissances en terme d'effets sur la santé humaine ». Elles serviraient également à « préparer les futures stratégies ciblées de réduction des émissions ».

Afin d'alimenter les réflexions sur ce sujet, au niveau français, nous avons réalisé, en 2004, une première analyse de l'approche américaine, la notion de « supersite » ayant pour origine un programme d'étude dédié à la mesure du PM_{2,5}, en cours de déroulement aux USA.

Par ailleurs, notre participation au symposium international « 25th anniversary of the signing of the Convention on long range transboundary air pollution » a fait l'objet d'un compte-rendu.

2.3 VEILLE TECHNOLOGIQUE DANS LE DOMAINE DES MICROCAPTEURS [56]

Depuis plusieurs années, l'INERIS s'est intéressé à l'adaptation des techniques « microcapteurs » à la surveillance de l'air ambiant, notamment à la mesure de l'ozone car ce sont les capteurs qui sont apparus les plus avancés sur le plan technique.

Les développements des microcapteurs, parfois couplés à des techniques classiques miniaturisées, connaissent des avancées importantes ces dernières années, qu'il s'agisse d'applications pour la surveillance de la qualité de l'air ambiant, nécessitant une très bonne sensibilité, ou d'autres domaines moins critiques pour la sensibilité, mais dont les conditions d'environnement peuvent être beaucoup plus dures.

Il est donc important de suivre une activité de veille, car ces microtechniques permettront, à l'instar de ce que nous avons pu montrer en collaboration avec les AASQA sur la mesure de l'ozone, soit de venir compléter des techniques de mesure existantes mais lourdes et/ou chères, soit même de développer de nouvelles applications environnementales.

La synthèse des travaux 2004 s'articule en trois volets : un résumé de présentations au congrès international des capteurs chimiques, à Tsukuba (Japon) en juillet 2004, une sélection d'articles sur l'application de la surveillance de la qualité de l'air ambiant, et enfin des informations sur la poursuite de certains travaux en France.

3. SITE WEB [57]

Les travaux destinés à l'administration et à la mise à jour du site WEB ont été menés tout au long de l'exercice afin d'assurer la mise en commun des différentes productions du LCSQA et faciliter leur diffusion auprès des AASQA :

- Rapports d'études et de synthèse des travaux du LCSQA de l'année 2003.
- Documents en vue des comités de pilotage du LCSQA (Comités de suivi et Comités de Programmation Technique) et compte rendus.
- Programme et des présentations faites lors des deux séminaires techniques organisés en 2004 : "4^{ème} Directive fille : Métaux et HAP", et "Evaluations des incertitudes au sens des exigences réglementaires".
- Mise à jour des zones Géostatistique et Système d'Information Géographique dans la partie Activités réservées aux membres du LCSQA et aux AASQA.

Après avoir mis en place, en 2003, la possibilité pour les AASQA de venir s'inscrire à certaines formations, les AASQA ont accès en 2004 à la liste des matériels à leur disposition. Elles connaissent ainsi les matériels à disposition, leur nombre et la personne à contacter.

Les AASQA peuvent désormais accéder à des informations qui leur seront transmises directement par mail, en accédant à la zone "Lettres d'informations" dans la partie Actualités. A partir de cette interface, l'utilisateur devra s'inscrire à un ou plusieurs thèmes en sélectionnant ce thème, et en saisissant son adresse e-mail.

A partir de cette année, la liste des publications et des communications du LCSQA est accessible à partir du site. La présentation de ces publications est faite soit par année, soit pour l'ensemble des années.

Durant l'année 2004, environ 11800 connexions ont eu lieu sur le site WEB du LCSQA.

4. NORMALISATION [10] [11] [17]

Chaque expert du LCSQA s'implique fortement dans les groupes de travail de normalisation français et européens, de manière à :

- Définir puis défendre les positions françaises dans les instances de normalisation (AFNOR, CEN, ISO) et dans les groupes d'experts techniques (AQUILA)
- Anticiper la réglementation européenne dans le domaine de la certification des appareils de mesure de la qualité de l'air
- Diffuser l'information à l'ensemble des partenaires concernés

Les points marquants concernent, en 2004, essentiellement le WG 12, dont l'impact technique et financier sur les AASQA n'est pas négligeable, le WG 15 en raison des difficultés d'harmonisation de la mesure des poussières au plan européen, et le WG 22 qui, à terme, peut avoir d'importantes répercussions sur le marché de l'instrumentation.

Les travaux au sein des commissions et groupes de travail européens ciblés sur des sujets spécifiques sont traités et commentés dans le cadre des programmes concernés. Il convient de noter, ici, l'implication du LCSQA au sein des instances à caractère plus général :

- **Commission X43A « Qualité de l'Air »** qui passe en revue l'ensemble des travaux effectués par les autres commissions sur la qualité de l'air.
- **Commission X43D « Atmosphères ambiantes »** qui est l'instance qui suit les travaux des groupes de travail internationaux (ISO TC 146 SC 3) et européens (CEN TC 264), et élabore les positions qui seront défendues par les experts français qui participent aux travaux de ces groupes de travail. La commission est également en charge de travaux concernant plus spécifiquement le dispositif français de surveillance de la qualité de l'air, dans le cadre de plusieurs groupes de travail, comme le GT « chaîne d'étalonnage », qui a pour objectif de réviser et fondre en un seul texte les prescriptions générales de mise en œuvre et d'utilisation des gaz pour étalonnage. Un premier texte a été élaboré.
- **Commission X43E « Aspects généraux »**, qui travaille sur des sujets et des documents applicables à la fois au domaine de la qualité de l'air ambiant et au domaine des émissions de sources fixes. En 2004, les principaux sujets traités ont concerné :
 - le projet de norme ISO/CD 20988 " Qualité de l'air – Guide pour estimer l'incertitude de mesure"; la France a voté positivement à l'enquête DIS.
 - La révision de la norme ISO 9169 "Qualité de l'air - Définition et détermination de caractéristiques de fonctionnement d'un système automatique de mesure dans des conditions d'essai spécifiées". Cette norme devrait être ultérieurement reprise par le CEN.
 - La rédaction, avec le CETIAT d'un guide relatif à l'estimation de l'incertitude de mesure associée aux systèmes de mesure automatiques, pour ce qui concerne les appareils utilisés pour l'autosurveillance des rejets industriels. Ce document servira de base de départ, en 2005, pour l'élaboration du guide appliqué à la problématique de la mesure de la qualité de l'air ambiant.
- **WG 12 du CEN TC 264 « Méthodes de référence pour la mesure de SO₂, NO₂, O₃ et CO »**

L'objectif des quatre normes préparées par le WG 12 est de décrire les exigences minimales concernant l'échantillonnage de l'air, les analyseurs et leur exploitation qui sont nécessaires pour respecter l'incertitude de mesure spécifiée par la directive européenne pour SO₂, NO₂, O₃ et CO: ces textes peuvent donc avoir un impact fort sur le fonctionnement quotidien des AASQA, d'autant plus que certaines exigences vont à l'encontre des habitudes françaises, et ont des conséquences financières.

L'importance de ces textes a suscité beaucoup de commentaires et des votes négatifs de plusieurs états membres. La forte mobilisation de la commission X 43 D a permis la participation de quatre experts français (deux représentants du LCSQA, un représentant des réseaux et un fabricant d'analyseurs) à la réunion du WG 12 de février 2004 à Lisbonne, au cours de laquelle ont été examinés les commentaires. La complémentarité des intervenants français et la préparation de documents justifiant les commentaires français (basés notamment sur des travaux réalisés par différents réseaux) ont permis de faire accepter par le groupe de travail les principaux commentaires français.

Les projets révisés soumis au vote ont suscité de nouveaux commentaires, qui ont été examinés lors de la réunion X 43D d'octobre 2004. Certains de ces commentaires concernent des imprécisions, des erreurs de frappe, des incohérences entre des paragraphes d'un même texte ou un manque d'homogénéisation entre les quatre textes, qui sont en cours de correction avant publication par le CEN.

- **Association des laboratoires de référence AQUILA**

AQUILA regroupe les laboratoires européens de référence dans le domaine de la qualité de l'air et a été créée à l'instigation du JRC Ispra. AQUILA tire sa légitimité de la directive 96/62/CE du 27/09/96, qui prévoit dans son article 3 que chaque Etat membre désigne les organismes chargés de la mise en œuvre de la directive ; le LCSQA a été nommé à ce titre par le MEDD.

On retrouve dans les membres, outre l'INERIS, le LNE et l'EMD, des laboratoires comme le NERI, IVL, RIVM, NPL, AEA, LUA etc...

Lors de la réunion des 18 et 19 octobre 2004, le LCSQA a exposé les travaux concernant l'assurance qualité des mesures (chaîne d'étalonnage, intercomparaisons etc) et la certification NF Instrumentation pour l'Environnement.

Il se confirme que AQUILA est un excellent vecteur d'information technique de la Commission, qui peut utilement compléter les canaux d'information officiels (MEDD, ADEME), et par ailleurs un bon moyen d'échange d'informations en vue de futures collaborations avec les homologues du LCSQA dans les états membres.

Par ailleurs l'INERIS a participé au groupe de travail mis en place par la Commission européenne, piloté par le Joint Research Centre (ISPRA – Italie), auquel a été confiée l'élaboration d'un guide pour démontrer l'équivalence des méthodes de surveillance relatives à l'air ambiant. Le document est finalisé et devrait être approuvé en 2005 par les représentants des autorités des pays membres de la Communauté européenne.

5. REFERENCES

- [55] « **Qualité de l'air intérieur : Quoi de neuf en 2004** », rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-45559-ERSA n°223- Corinne MANDIN.
- [56] « **Mission permanente du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air** », rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55271-AIRE - n°1075, Martine RAMEL
- [57] « **Maintenance du site Web dédié aux travaux du LCSQA** », rapport LCSQA/INERIS, novembre 2004, DRC-04-55274-2IEN- 04.0092, Olivier SAINT JEAN